VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

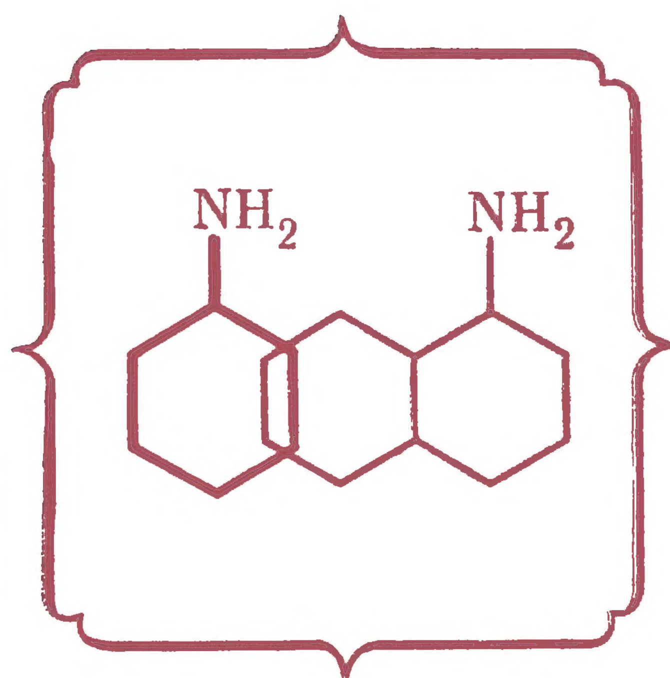
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



Н. Н. ЗИНИН

ТРУДЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ





ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1982

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

И. Е. Дзялошинский (заместитель председателя), *А. Ю. Ишлинский, П. Л. Капица* (председатель), *С. П. Капица, Б. М. Кедров, И. Л. Кнунянц, А. Н. Колмогоров, С. Р. Микулинский, А. А. Михайлов, Л. С. Полак, Я. А. Смородинский, В. А. Энгельгардт, А. Л. Яншин*

УДК 547

Выдающийся русский ученый Н. Н. Зинин вошел в историю химии как автор классических исследований в области органической химии. В основном эти труды относятся к химии ароматических соединений. Классическая реакция восстановления нитросоединений до аминов, открытая Зининым, легла в основу анилинокрасочной промышленности. Большинство работ в переводе на русский язык публикуется впервые.

В Приложении помещены статьи о жизни и деятельности Н. Н. Зинина, дана практически исчерпывающая библиография его научных трудов.

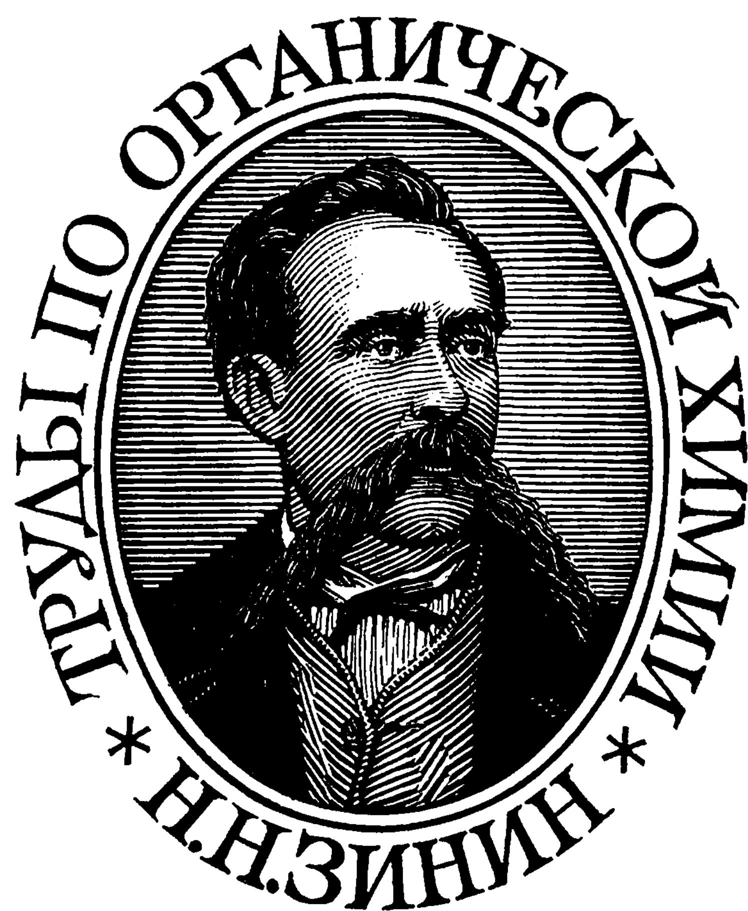
Все публикуемые статьи снабжены подробными примечаниями.

Книга предназначена для специалистов в области органической химии.

Ил. 3. Библиог. 54 назв.

З $\frac{1803000000\text{-}300}{055(02)\text{-}82}$ 125-82, кн. 2.

© Издательство «Наука», 1982 г.


ТРУДЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
* Н.Н.ЗИНИН *

ОТ СОСТАВИТЕЛЕЙ

Николай Николаевич Зинин первым из русских химиков своими работами приобрел мировое признание. Открытая им реакция восстановления нитросоединений до аминов послужила одним из важных и необходимых истоков для создания анилинокрасочной промышленности, а также выросшей из нее промышленности органического синтеза. Зинин в течение своей 40-летней деятельности химика-органика сделал много и других важных открытий в органической химии, главным образом в области бензоидных соединений.

Н. Н. Зинин был профессором Казанского университета, а затем Петербургской медико-хирургической академии. К ученикам Н. Н. Зинина принадлежали будущие академики А. М. Бутлеров и Н. Н. Бекетов и его преемник по кафедре химии в Медико-хирургической академии А. П. Бородин. Зинин был членом Петербургской Академии наук, два первых срока был президентом созданного в 1868 г. Русского химического общества, был избран почетным членом многих русских и зарубежных научных обществ и учебных заведений.

В настоящий том включены все работы Н. Н. Зинина по органической химии, опубликованные с 1839 г. по 1880 г. Таким образом, читатель будет иметь возможность проследить за логикой 40-летних исследований Н. Н. Зинина, у которого почти не было работ по случайной тематике. Возможно также, что современный химик-органик найдет в этих работах Зинина стимул для их повторения на современном уровне развития теоретических представлений и аналитических методов — примеры таких „повторов“ есть, и на них сделаны ссылки в примечаниях.

Из двух вариантов статей Н. Н. Зинина на разных языках в настоящем томе публикуется русский текст, а в других случаях — перевод публикаций в изданиях Петербургской Академии наук.

Все работы Н. Н. Зинина по своему содержанию и времени выполнения естественно распадаются на две группы, соответствующие двум периодам, между которыми существует почти шестилетний разрыв, связанный с переходом Зинина из Казанского университета в Петербургскую медико-хирургическую академию.

В казанском периоде можно выделить гиссенский подпериод, когда Зинин, откомандированный от Казанского университета за границу, занимался в лаборатории Либиха исследованием производных бензоина. Эти исследования легли в основу экспериментальной части написанной в Петербурге докторской диссертации Зинина. Работы Зинина, выполненные в Казани, посвящены главным образом изучению азот- и кислородсодержащих производных нафталина и бензола. Именно в казанский период была открыта Зининым упомянутая реакция восстановления нитросоединений до аминов.

В петербургский период (с 1852 г.) Н. Н. Зинин вначале занимался главным образом изучением соединений «эфирного горчичного масла» и открытых им уреидов и его работы были явно окрашены теоретическими представлениями того времени. Параллельно шли исследования, которые можно считать продолжением работ казанского периода. Однако уже с 1857 г. Н. Н. Зинин полностью вернулся к тематике этого периода.

В настоящем томе нет необходимости в специальной статье, посвященной биографии Н. Н. Зинина и систематическому обзору его работ,— эту задачу выполняет публикуемый в Приложении очерк А. П. Бородина и А. М. Бутлерова, а также примечания. Влияние работ Н. Н. Зинина на последующее развитие органической химии и особенно анилинокрасочной промышленности прекрасно освещено в статье такого видного специалиста в этой области, как академик А. Е. Порай-Кошиц.

Н. Н. Зинин начал свои работы, когда в органической химии господствовала теория радикалов, затем, в 50-е годы, он стал горячим приверженцем теории типов; после становления теории химического строения в 60-х годах он долгое время избегал пользоваться структурными формулами, ограничиваясь выражением в своих формулах лишь эмпирического состава изучавшихся им соединений. В какой-то мере это было оправдано тем, что он занимался сложными соединениями бензойного ряда, тогда как структурная формула бензола была установлена в 1865 г., а нафталина лишь в 1869 г., причем далеко не все их признавали. «Перевод» формул Зинина на язык структурной теории читатель найдет в примечаниях. Основное назначение примечаний — облегчить современному читателю чтение работ Н. Н. Зинина, изобилующих уже вышедшей из употребления терминологией. В примечаниях также даны необходимые справки из истории химии и библиографические отсылки к работам химиков, о которых сам Н. Н. Зинин только упоминает. Примечания к статье А. П. Бородина и А. М. Бутлерова содержат уточнения биографических сведений о Зинине, которые стало возможным сделать в результате изучения литературных, а главным образом архивных источников.

Примечания составлены Г. В. Быковым, а в части, содержащей ссылки на работы последних двух-трех десятилетий,— К. Н. Зелениным.

Библиография трудов Н. Н. Зинина (составитель Г. В. Быков) уточнена и значительно расширена по сравнению с имеющимися списками.

Переводы статей 5—7 выполнены Е. Д. Каверзневой и впервые опубликованы в „зининском" номере «Успехов химии» за 1943 г. Для настоящего издания они сверены с оригинальным текстом и уточнены, причем терминология приведена в соответствие с той, которой в период написания этих статей пользовался Н. Н. Зинин. Остальные переводы выполнены Г. В. Быковым.

РАБОТЫ КАЗАНСКОГО ПЕРИОДА

1(3)

К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОИЛЬНОГО РЯДА [1]

[Annalen der Pharmacie, 1839, Bd. 31, S. 329—332]

При исследовании некоторых продуктов, получаемых из горькоминдального масла, я нашел очень удобный способ превращения за короткое время любого количества этого масла в бензоин; теперь по инициативе г-на проф. Либиха я пытаюсь приготовить открытую им бензиловую кислоту [2]. Здесь я сообщаю о выгодном способе получения этой кислоты в совершенно чистом виде и о результатах анализа ее и некоторых ее солей.

Бензил растворяют в кипячем довольно крепком спиртовом щелоке едкого кали; раствор окрашивается фиолетовым цветом, который скоро исчезает. Надо перестать прибавлять вновь бензил, когда жидкость еще показывает сильное щелочное противодействие, и потом кипятить смесь, пока часть ее, взятая для пробы, растворится совершенно в воде, тогда, выпарив досуха на водяной бане, растереть сухую массу и оставить ее лежать в изобилующем угольною кислотою воздухе до тех пор, пока все свободное кали превратится в углекислую соль и спиртовой раствор массы не будет оказывать щелочного противодействия. Полученное таким образом тело растворяют в алкоголе, слитую с нерастворившейся углекислой соли жидкость мешают с водою, спирт отделяют перегонкою; оставшийся раствор обрабатывают животным углем, пока он сделается совершенно бесцветным или будет только слабо-желтоват; фильтруют, промывают уголь кипячей водою и, слив все вместе, выпаряют до кристаллизования на водяной бане.

Раствор бензилокислого кали льют в сильно разведенную водою и разгоряченную до кипения соляную кислоту, пока образующееся при каждом прилитии белое облако будет совершенно исчезать. Соляная кислота должна всегда быть в избытке. При медленном охлаждении жидкость делается несовершенно прозрачною, окрашиваясь легким беловатым цветом, и скоро потом наполняется длинными, прозрачными, бесцветными, блестящими иголками. Это бензиловая кислота. Она трудно растворима в холодной воде, гораздо легче в горячей; в спирте и эфире растворяется очень легко. Запаха она не имеет, вкус ее кисловато-горький, металлический. При 100° вес ее не изменяется, при 120° она плавится в бесцветную жидкость, которая скоро краснеет, распространяет особенный запах, разлагается, отделяя пар фиолетового цвета. Этот пар сгущается в маслянистую жидкость карминного цвета, которая нерастворима в воде, легко растворяется в алкоголе, окрашивая его своим цветом, вкус имеет жгучий; перегоняется без изменения. При перегонке бензиловой кислоты в реторте

остается блестящий уголь *. Спиртовой раствор этой красной жидкости мутится от воды, но не обесцвечивается; от кали и аммониака цвет исчезает; соляная и серная кислоты не изменяют его; селитряная же уничтожает мгновенно. Характеристический признак этой кислоты и солей ее составляет превосходный карминный цвет, которым они окрашивают крепкую серную кислоту. Цвет держится несколько месяцев **, водою уничтожается он мгновенно, но показывается опять при испарении. Бензиловая кислота осаждается водой из ее раствора в горячей селитряной кислоте без изменения.

0,6653 ⟨*г*⟩ высушенной при 100° кислоты дали 0,3185 воды и 1,7842 угольной кислоты, что отвечает: 0,03536 Н и 0,4933 С; след⟨овательно⟩, во 100—5,31% водорода и 74,15% углерода.

Этот анализ совершенно согласуется с формулою, данной г. Либихом[3]:

		Вычислено	Найдено
C_{28}	2140,32	74,05	74,15
H_{24}	149,75	5,18	5,31
O_6	600,00	20,76	20,54
	2890,07	99,99	100,00

Кристаллы этой соли не содержат кристаллизационной воды, при 100° они не изменяются в весе. Они прозрачны, бесцветны, легко растворимы в воде и спирте, нерастворимы в эфире. Сконцентрированный раствор их застывает при охлаждении в твердую массу, состоящую из узких тонких табличек. При разгорячении за 200° они плавятся в бесцветную жидкость, которая при охлаждении затвердевает. При высшей температуре соль разлагается, отделяет белый пар, который сгущается в бесцветную маслянистую жидкость, не застывающую и при охлаждении. Вкус этой жидкости жгучий, запах особенный, несколько подобный нафталину, в воде она нерастворима, в спирте растворяется легко, перегоняется без изменения; спиртовой раствор мутится от воды. В растворе, по разложении соли, остается углекислое кали и уголь.

0,6651 ⟨*г*⟩ соли дали 0,1720 углекислого кали, что отвечает 0,117; след⟨овательно⟩, во 100 17,59% КО. Формула $C_{28}H_{22}O_6$+КО дает 17,52%.

Раствор бензилокислого кали смешаем с раствором селитрокислого серебряного окисла; оседающий при этом белый кристаллический порошок немного растворим в горячей воде; при температуре 100° он принимает голубой цвет, подобный цвету кобальтовой шмальты, не изменяясь, однако же, в весе; полежав долго в этой температуре, он окрашивается красным-карминным цветом и начинает разлагаться; при дальнейшем разгорячении он плавится и отделяет фиолетовый пар.

0,7201 ⟨*г*⟩ соли дали 0,2303 серебра; след⟨овательно⟩, во 100: 31,98% Ag.

* При разгорячении на воздухе кислота сгорает с сильнодымящим пламенем и оставляет также уголь.

** И не легко изменяется при разгорячении.

При сожжении с окислом меди:

0,6358 ⟨г⟩ соли дали 0,1430 воды и 1,1520 угольной кислоты, что отвечает: 0,021411 H и 0,318539 C. След⟨овательно⟩, во 100: 3,367% H и 50,098% C.

Состав соли, след⟨овательно⟩, выразится формулою:

		Вычислено	Найдено
C_{28}	2140,32	50,60	50,098
H_{22}	137,27	3,24	3,367
O_6	600,00	14,21	14,555
Ag	1351,61	31,95	31,980
	4229,20		

Средний бензилокислый свинцовый окисел образуется в виде белого порошка, когда в водянистый раствор бензиловой кислоты прибавляем по каплям до тех пор раствора среднего уксуснокислого окисла свинца, пока перестанет образо⟨вы⟩ваться осадок. Соль немного растворяется в кипячей воде, при 100° не изменяется, плавится в красную жидкость, отделяет при разложении фиолетовый пар.

0,6533 ⟨г⟩ соли дали 0,292 сернокислого окисла свинца, что отвечает 32,87% PbO; след⟨овательно⟩,соль составлена по формуле [4] $C_{28}H_{22}O_4$+PbO.

2(3)

О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЬКОМИНДАЛЬНОГО МАСЛА[1]

[Annalen der Chemie und Pharmacie, 1840, Bd. 34, S. 186—192]

В предшествующей статье * я упомянул, что мною найден удобный метод приготовления бензоина; здесь я сообщаю о нем, а также о легком и выгодном способе получения бензила и описываю некоторые новые тела бензоилового ряда.

При приготовлении бензоина обычным способом ** (а именно, подвергая раствор эфирного масла горьких миндалей в баритовой или известковой воде (слабый раствор кали оказывает такое же действие) продолжительному действию температуры кипячей воды и т. д.) [3], я заметил, что чистый бензоиловодород в водном растворе превращается в совершенно чистый белый бензоин легче в присутствии небольшого количества цианистого калия. Я попытался тогда смешать *** содержащее синильную кислоту горькоминдальное масло со свежим раствором кали, приготовленным в тепле или при обыкновенной температуре, но насыщенным, и увидел,

* Annal⟨en der Pharmacie, 1839⟩, Bd. 31, S. 329.
** Handbuch d. Pharmacie v. Geiger, V. Aufl. [2], S. 679.
*** Почти равные объемы жидкостей.

что через несколько минут почти вся жидкость превратилась в желтую кристаллическую массу, которая есть не что иное, как бензоин, загрязненный примесью смолистого тела, образовавшегося при действии кали на алкоголь; бензоин, однако, можно, слив жидкость, получить чистым перекристаллизацией из винного спирта; слитая с бензоина жидкость остается щелочной, а вес полученного бензоина почти равен весу взятого горькоминдального масла.

Чистый бензоиловодород со слабым спиртовым раствором цианистого калия также легко превращается в бесцветный бензоин. С цианистой ртутью, цианистым цинком и хлоридами этого не получается.

Масло горьких миндалей не всегда дает бензоин в равном количестве и равной чистоты.— Обстоятельство это зависит от количества содержащейся в масле кислоты[4] и от свежести масла. Пригодность масла решает проба: если почти вся смесь скоро застывает в кристаллическую массу, а оставшаяся жидкость не очень сильно окрашена в коричневатый цвет,— то масло годно. Если же смесь долго остается жидкой, приобретает бурый цвет и начинает сначала застывать в виде творога на стенах сосуда, то бензоина получается немного и он загрязнен другим веществом, которое возникает под действием синильной кислоты, как доказывает прямой опыт, о чем я скажу ниже. В последнем случае можно поступать следующим образом: или превратить все количество горькоминдального масла в бензоиловодород и обрабатывать спиртовым раствором цианистого калия или едкого кали с несколькими каплями синильной кислоты, или очистить лишь часть масла, смешать с оставшейся частью и далее использовать для получения бензоина по указанному выше способу.

Бензоин бывает совершенно чистым и снежно-белым, если он растворен в кипящей воде, раствор отфильтрован и кристаллический осадок перекристаллизован из винного спирта.

Г-н Лоран заметил, что сухой хлор превращает растопленный бензоин в бензил с выделением соляной кислоты[5]. При действии крепкой азотной кислоты на бензоин из последнего образуется то же тело. Если облить бензоин двумя частями по весу, или около того, крепкой азотной кислотой * и умеренно нагреть, то бензоин плавится, выделяется большое количество азотистой кислоты, а на поверхность всплывает светлая желтая маслянистая жидкость. Как только эта жидкость сделается совершенно прозрачной и отделение азотистой кислоты прекратится,— процесс окончен,— всплывшее масло есть чистый бензил, он не изменяется больше даже при кипячении с азотной кислотой. В эфире бензил растворяется легко; при свободном испарении раствора можно получить из него прозрачные кристаллы в виде шестигранных столбиков с притупленными острыми ребрами, почти в дюйм длиною и несколько линий в диаметре.

Если к горькоминдальному маслу или бензоиловодороду прильем около $^1/_4$ объема почти безводной синильной кислоты, сболтаем и потом через

* Если нечистый, окрашенный бензоин смочить алкоголем и затем облить разведенной азотной кислотой, то все действие кислоты переносится только на винный спирт и на постороннее тело, окрашивающее бензоин, и бензоин обесцвечивается.

несколько часов смешаем все с одним объемом крепкого спиртового раствора едкого кали, разведенным шестью объемами спирта, снова взболтаем, умеренно нагреем и предоставим жидкость самой себе, то через некоторое время в ней образуются творожистые белые хлопья тела, которое возникает вместе с бензоином, если масло содержит много синильной кислоты.— Слив жидкость, кипятят тело с водой, в которой оно совершенно нерастворимо, для удаления бензоина и прочих посторонних веществ и очищают растворением в винном спирте. Это тело представляет собою легкую, свернувшуюся в виде хлопьев, пачкающую белую или окрашенную в слабо-зеленоватый цвет массу. Оно довольно трудно растворимо в спирте и эфире; концентрированная серная кислота растворяет его с превосходным изумрудовым цветом, который скоро переходит в красный (вода осаждает это тело без изменения); азотная кислота растворяет его с разложением; в соляной кислоте и едком кали оно нерастворимо *. Тело по виду и химическому поведению имеет много сходства с веществом, описанным г-ном Лораном под названием бензамид; анализ показывает, однако, что они различаются по составу [6].

0,351 ⟨*г*⟩ вещества дали 0,1613 воды и 0,9955 угольной кислоты, что отвечает 5,09% водорода и 78,40% углерода. Второй анализ дал 5,20% H и 78,28% C.

0,529 вещества дали 32,4 куб. см. азота, при 0° и 760^{мм}=0,01108 *г*, что отвечает, след⟨овательно⟩, 7,766% азота.

Формула $C_{46}H_{36}N_4O_4$ выражает состав тела:

		Вычислено	Найдено	
C_{46}	3516,01	78,22	78,40	78,28
H_{36}	224,63	4,99	5,09	5,20
N_4	354,08	7,87	7,76	7,76
O_4	400,00	8,92	8,75	8,76
	4494,72	100,00	100,00	100,00

В соответствии с этим образование описанного тела, вероятнее всего, можно объяснить так: 3 экв. бензоиловодорода с 2 экв. синильной кислоты минус 2 экв. воды дают его состав [7].

Я не смог обнаружить почти никакого действия синильной кислоты на бензоин.— Если, однако, растворить бензил в кипящем алкоголе и добавить примерно равное по весу количество синильной кислоты и оставить раствор в покое, то образуются большие ромбические таблички, прозрачные, бесцветные, со стекловатым блеском. Форма этих кристаллов представляет собою соединение ромбического октаэдра с прямою призмою. Кристаллы при нагревании разлагаются, оставляя бензил. Они нерастворимы в воде и соляной кислоте даже при кипячении. Водный аммиак разлагает их при нагревании, оставляя бензил. Азотная кислота действует точно так же. В спиртовом растворе азотнокислого окисла серебра, смешанном со спиртовым раствором этих кристаллов, осаждается цианистое серебро, а из раствора выкристаллизовывается бензил. При нагревании

* При нагревании оно плавится, становится бурым и, разлагаясь, испаряется.

спиртового раствора описываемого тела с окислом ртути последний восстанавливается и ощущается ясный запах бензойного эфира.

0,4606 ⟨г⟩ вещества дали 0,1900 воды и 1,2152 угольной кислоты; след⟨овательно⟩, во 100: 4,576% H и 72,948% C.

0,4040 вещества дали 0,1671 воды и 1,0670 угольной кислоты; след⟨овательно⟩, во 100: 4,579% H и 73,019% C.

0,5487 тела дали 45 куб. см. азота, при 0° и 760 мм, что отвечает 0,057055, след⟨овательно⟩, во 100: 10,39% N.

Формула тела, следовательно, будет:

		Вычислено	Найдено		Среднее
C_{16}	1222,96	72,93	72,948	73,019	72,98
H_{12}	74,87	4,46	4,576	4,579	4,57
N_2	177,04	10,55	10,390	10,390	10,35
O_2	200,00	12,05	—	—	12,05
	1674,87	100,00			100,00

Следовательно, это тело возникает в результате соединения 1 экв. бензила с 1 экв. синильной кислоты — его можно назвать *цианистоводородным бензилом*[8].

Если в нагретый не слишком концентрированный раствор бензила прилить водного аммиака, образуется мелкозернистый белый осадок, который, если оставить смесь на 10 часов при температуре 70°, отмыть и снова растворить в алкоголе, слить жидкость и опять растворить, превращается в кристаллы — белые с сильным блеском, отливающие цветами радуги, длинные, тонкие и плоские иглы или листочки. Они почти совсем нерастворимы в воде, нерастворимы ни в водном аммиаке, ни в щелоке едкого кали; в спиртовом аммиаке, кали и соляной кислоте они, однако, растворимы и кристаллизуются из них без изменения. Алкогольный раствор азотнокислого окисла серебра и уксуснокислый окисел свинца из раствора их не осаждают.

0,3592 ⟨г⟩ вещества дали 0,1660 воды и 1,1108 угольной кислоты; след⟨овательно⟩, во 100: 5,12% водорода и 85,49% угля.

0,165 вещества дали 24 куб. см. азота при 0° и 760 мм, что отвечает: 0,030429, след⟨овательно⟩, во 100: 4,93% N.

Формула тела, следовательно, будет[9]:

		Вычислено	Найдено
C_{42}	3221,027	85,51	85,49
H_{30}	187,192	4,95	5,12
N_2	177,040	4,69	4,93
O_2	200,00	4,85	4,46

Вместе с этим телом при действии аммиака на раствор бензила образуется бензойнокислый окисел этила * и, как кажется, еще другое в алкоголе

* Возникновение этого тела находит, следовательно, объяснение в одновременном образовании бензойного эфира.

легче растворимое вещество, кристаллизующееся в небольших иглах. Так как это тело не удалось отделить от остальных веществ, я еще не смог его исследовать [10].— Оно образуется в большем количестве, если спиртовой раствор бензила смешать при непрерывном кипячении с небольшим количеством аммиака, пока кипящая жидкость не станет молочно-мутной.

Превращение бензоина в бензил под действием хлора и азотной кислоты указывает, кажется, на их аналогию с аллоксаном и аллоксантином [11]. Поэтому я испробовал отношение бензила к сероводороду. При этом вместе с обильным осадком серы получен был не бензоин, а густое масло желтого цвета с чесночным запахом. Это тело образуется скорее и в большем количестве при перегонке спиртового раствора сернистого аммония с бензилом [12].

Эти опыты проведены в лаборатории г-на профессора Либиха, и я не считаю возможным в заключении не выразить, пользуясь случаем, мою благодарность за добрые советы и руководство.

4

О СОЕДИНЕНИЯХ БЕНЗОИЛА И ОБ ОТКРЫТЫХ НОВЫХ ТЕЛАХ, ОТНОСЯЩИХСЯ К БЕНЗОИЛОВОМУ РОДУ [1]

Рассуждение Николая Зинина, написанное для получения степени доктора естественных наук

[Отдельное издание. СПб., 1841. 40 с.]

В ряду главнейших явлений органической химии занимают по справедливости одно из первых мест брожение, гниение и тление.— Явление образования эфирных масел горького миндаля и горчицы, само по себе очень замечательное, находится в тесной связи с помянутыми.— Оно, вероятно, принадлежит к одному роду с ними и потому заслуживает особенное внимание. Знаменитые химики занимались исследованием этого явления; особенную услугу науке оказали и здесь Робике и Бутрон-Шарляр, Либих и Вёлер [2].

Прежде полагали, что эфирное масло содержится уже готовое в горьком миндале и отделяется при перегонке с водою, подобно другим летучим маслам; но впоследствии нашли, что многие явления не согласны с этим предположением; напр., мука горьких миндалей издает запах масла только при смешении с водою, и то с холодною, или при обыкновенной температуре; в сухой же муке или в муке, смешанной с кипящею водою, присутствия масла не замечается.

Робике и Бутрон отделили от горького миндаля особенное вещество, которое, кажется, преимущественно участвует в образовании масла: они назвали его амигдалином [3]. Когда мука была подвергнута в продолжение известного времени действию воды, тогда в ней образовалось эфирное мас-

ло, а амигдалин весь исчез. Мука же, от которой это вещество было предварительно отделено, не давала масла при тех же обстоятельствах. По мере как увеличивалось в смеси количество эфирного масла, количество амигдалина уменьшалось. Из этого следовало заключить, что эфирное масло не содержится в миндале готовым, а образуется из амигдалина. При кипячении с водою амигдалин не улетучивается и не изменяется. При кипячении с селитряною кислотою и перекисью марганца дает ладанную, муравьиную, углеродную кислоты, аммониак и много водородобензоила[4]; во втором случае количество последнего равно $^3/_4$ количества амигдалина.

Исследование свойств амигдалина в чистом его состоянии показало, что эфирное масло не образуется при действии одной воды на чистый амигдалин; между тем известно, что мука горького миндаля (смесь амигдалина с другими веществами, в миндале содержащимися) дает это масло в прикосновении с водою; следовательно, причину образования масла из амигдалина должно искать в других веществах, содержащихся в миндале. Заметим, что высокая температура уничтожает эту причину: при перегонке смеси кипящей воды с мукою горького миндаля не отделяется и следов эфирного масла. Мука, из которой амигдалин был отделен посредством горячего спирта, не имела никакого действия на амигдалин. Свежая же мука как горького, так и сладкого миндаля, не подвергнутая прежде действию высокой температуры, равно и миндальное молоко, приготовленное с холодною или только теплою водою, тотчас превращало амигдалин в эфирное масло. Определенное количество молока из сладкого миндаля в состоянии разложить больше амигдалина, нежели то же количество молока из горького миндаля: следовательно, вещество, которое превращает амигдалин лишь в эфирное масло, содержится в горьком и сладком миндале, и в последнем его больше, чем в первом. В воде оно растворимо.

Робике отделил это вещество из сладкого миндаля и назвал его синаптазом[5]. Оно легко растворяется в воде и потом скоро разлагается; раствор делается мутным, пахнет плесенью, в нем образуется белый осадок. При температуре 60° С это вещество свертывается, как белок, и после уже не растворяется в воде. С едким кали оно отделяет много аммониака, следовательно, содержит азот. Синаптаз превращает амигдалин в эфирное масло, но превращение возможно только в прикосновении с водою, когда оба вещества встречаются в растворенном состоянии. Сверх того, должно заметить, что взаимное действие синаптаза и амигдалина прекращается, коль скоро вода насыщена уже образовавшимся маслом. Одна часть синаптаза в состоянии разложить более десяти частей амигдалина. Синаптаз, свертываясь при возвышенной температуре, теряет это свойство; спирт и эфир не растворяют его, заставляют свертываться и осаждаться из растворов, но в холоде они не уничтожают его способности растворяться в воде и действовать на амигдалин.

Состав синаптаза еще не определен; но из состава амигдалина[6] = $=C_{40}H_{54}N_2O_{22}$ следует заключить, что, кроме эфирного масла горького миндаля,— соединения двух экв. водородобензоила с одним экв. синеродистоводородной кислоты, как полагает Дюма[7], должны образоваться при взаимном действии этих тел еще другие вещества. В самом деле, подверг-

нув чистый амигдалин действию синаптаза и отделив посредством перегонки эфирное масло, находим в водном растворе муравьиную кислоту, свернувшийся синаптаз (?) и много сахару, который имеет все свойства виноградного сахара: кристаллизуется и удобно приводится в брожение. Сличая формулу амигдалина с формулами веществ, образующихся при разложении его, находим, что один атом амигдалина должен дать два экв. водородобензоила, один экв. синеродистоводородной кислоты, один атом виноградного сахара, два экв. муравьиной кислоты, пять экв. воды[8]; но в растворе содержится больше сахара, нежели сколько бы должно образоваться из разложившегося амигдалина. Сверх того, опыт показал мне, что и количество синеродистоводородной кислоты в эфирном масле различного приготовления бывает различно; потому вероятно, что и синаптаз участвует в этом процессе не простым только прикосновением: он также разлагается и элементы его входят в состав образующихся здесь тел.

Мука черной горчицы представляет те же явления, как и мука горького миндаля, так что образование летучего масла горчицы надобно отнести к тому роду процессов, куда принадлежит и образование эфирного масла миндаля. Исследования Бюсси[9] показали, что в семенах черной горчицы содержатся два вещества: одно есть особенная кислота, другое — растительный белок, подобный синаптазу: кислоту назвал Бюсси мироновою *, а белковидное тело — миросином[10]. Мироновая кислота находится в семенах горчицы, в соединении с кали[11]; соединение это — миронокислое кали — кристаллизуется при испарении водного раствора, который получим, обрабатывая водой муку горчицы, выжатую при 100° С и промытую горячим спиртом. Кислота мироновая сама не кристаллизуется, но с основаниями дает легко кристаллизующиеся соли, которые особенно замечательны по их свойству: давать в прикосновении с миросином и водою летучее масло горчицы точно так, как амигдалин в прикосновении с синаптазом и водой дает эфирное масло миндаля.— Миросин находится в семенах и белой горчицы, из которых его можно получить так же, как синаптаз из сладкого миндаля. Мироновой кислоты в белой горчице нет. Миросин свертывается действием жара, при 70—80° С, действием спирта, серной кислоты и щелочей — вот почему все эти тела и равно и повышение температуры уничтожают в горчичной муке свойство давать при перегонке с водою эфирное масло. Бюсси замечает, что свернувшийся миросин, постояв несколько часов в прикосновении с водою и атмосферным воздухом, получает опять прежнее свойство образовать летучее масло из мироновой кислоты; по опытам Либиха[12] то же самое явление представляет эмульсин в отношении к амигдалину **. Бутрон и Фреми[13] также заметили в белой и черной горчице вещество[14], условливающее образование эфирного масла и имеющее все свойства миросина: из вываренной в спирте муки черной горчицы они отделили посредством воды особенное, непахучее горькое вещество, которое при 30—40° С давало в прикосновении с миросином эфирное масло и вообще имело все свойства раствора миронокислого кали, описанного г. Бюсси.

* От μύρον.

** И собственный опыт убедил меня в справедливости этого.

Опыты Симона[15] показали, что белковидные вещества семян мака, конопли, белой и черной горчицы (?) действуют на амигдалин так же, как и синаптаз, только не скоро и с меньшею силою. Белковидное вещество мака, после синаптаза более действительное, начинает разлагать амигдалин только через несколько дней; действие синаптаза на амигдалин и миросина на мироновую кислоту происходит, хотя тоже не мгновенно; однако же начинается несравненно скорее, через 5 минут, запах эфирного масла уже очень ощутителен. По Бюсси, миросин не действует, подобно синаптазу, на амигдалин; характеристическое свойство миросина — разлагать известным образом мироновую кислоту — принадлежит исключительно ему. Ни одно из белковидных веществ не дает с мироновокислыми солями и признаков летучего масла горчицы; то же должно сказать и о дрожжах.

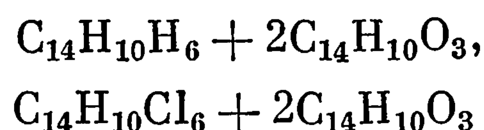
Нельзя больше сомневаться в том, что процессы образования эфирных масел миндаля и горчицы принадлежат к одному роду явлений, совершаются по одним законам: почти равная степень подобия замечается между этими двумя процессами и процессом брожения[16]. Азотистое вещество, легко изменяющееся при посредстве воды и атмосферного воздуха, разлагает другое, постоянное в подобных случаях, тело, которое находится с ним в прикосновении. В процессе спиртового брожения сахаристых веществ, который более прочих исследован, разлагающим телом может быть растительный белок и всякое азотсодержащее органическое тело, в котором от действия особенных причин начался уже процесс разложения — гниение. В смеси растворов сахара с растительным белком или вообще в растительных соках, содержащих сахар, брожение начинается только при содействии воздуха; потом может продолжаться уже без посредства его, причем образуется, кроме продуктов разложения сахара, еще особенное вещество, называемое дрожжами, которое содержит весь азот растительного белка и растворимой части, которого способность[16а] производить брожение и в растворе чистого сахара. Образование дрожжей из белка прекращается, коль скоро весь сахар уже разрушен брожением; в растворе чистого белка, не содержащем сахара, дрожжей вовсе не образуется. При разложении чистого белка, без содействия воздуха, отделяется углеродная кислота и водород.— Это явление объясняет некоторым образом, откуда происходят вещества, содержащие много водорода, во время брожения различных тел. Способность дрожжей приводить в брожение сахаристые растворы сохраняется только до тех пор, пока не прекратился в них самих процесс разложения, который, если не устранена вода, совершается медленно, но беспрерывно. При этом разложении кислород прикосновенного воздуха превращается в углеродную кислоту и, сверх того, отделяется еще определенное количество углеродной кислоты из самого тела, образуясь на счет его углерода и кислорода или кислорода находящейся в прикосновении с ним воды. По окончании этого процесса дрожжи уже совершенно нерастворимы и не действуют на сахаристые растворы. Настой дрожжей, сделанный с горячею водою, не действует при устранении атмосферного воздуха на сахар, но если остудить его в воздухе, причем часть его углерода соединится с кислородом и образуется углеродная кислота,— следовательно, на-

чинается процесс разложения, — то он произведет в растворе сахара, не слишком сгущенном, сильное брожение, которое уже без содействия воздуха продолжается до тех пор, пока или весь сахар разложится, или все дрожжи превратятся в нерастворимое вещество, оседающее в виде белых хлопьев, от чего прежде светлая прозрачная жидкость мутится. Совершенно те же обстоятельства наблюдаются при разложении амигдалина синаптазом и миронокислых солей миросином. Во всех случаях разлагающее вещество есть такое тело, в котором начался уже процесс разложения. Если прекратить вовсе или только приостановить этот процесс, то и свойство тела действовать особенным образом на известные другие исчезнет и явится опять, коль скоро возобновится помянутый процесс разложения. Это общий закон во всех родах брожения: в гниении и тлении.— Явление образования эфирных масел миндаля и горчицы совершается по этому же закону. Действие платины на алкоголь и проч.; разлагающее действие некоторых тел на перекись водорода; действие серной кислоты на спирт — при образовании эфира и проч. сходны с процессами брожений и другими, относящимися к тому же роду, только тем, что во всех этих процессах более прочные случаи равновесия заступают место менее прочных.— Из непрочных составов, держащихся только слабым средством, рождаются прочнейшие соединения, и все это происходит как бы не совсем по законам двойного разложения солей или прямого соединения, напр. серы с медью.— Другого сходства тут нет, следовательно, нельзя искать для этих явлений другой общей причины, кроме недостатка прочности равновесия, и нельзя их рассматривать как результаты действия одной особенной силы. Берцелиус относит их все к одному роду явлений и приписывает именно одной особенной силе, которая принадлежит только некоторым телам[17]. От нее зависит свойство этих тел, чтобы одним только прикосновением заставлять другие тела соединяться между собою, или разлагать их без стремления соединиться с одним из образовавшихся продуктов, или вступить самим в процесс разложения. Явления окисления многих тел в прикосновении с платиною зависят от свойств последней, особенно в размельченном состоянии, сгущать огромное количество кислотвора. Это свойство есть только высшая степень способности всех твердых тел сгущать на поверхности их большее или меньшее количество различных газов и даже жидкостей, следовательно, сила, которая производит помянутые явления, находится во всех телах и, вероятно, происходит из молекулярного действия атомов вещества, а не есть какая-нибудь новая, особенная принадлежность платины или только некоторых тел. Высшую степень напряжения одной и той же силы нельзя назвать новою силою; хотя иногда с различием напряжения явления, обнаруживающие действие силы, бывают даже противоположны. Явления разложения перекиси водорода, хлористого, иодистого азота, гремучего серебра, синерод.-вод. кислоты и проч. можно до сих пор объяснять только вообще,— рассуждая о телах, как о различных случаях более или менее прочного равновесия, и предполагая, что прочность равновесия между атомами приведенных соединений так незначительна,— пределы, в которых атомы могут колебаться без нарушения равновесия, так сближены, что малейшее

изменение положения их друг к другу, производимое каким-нибудь посторонним действием — движением извне, теплотвором[18], изменением плотности пограничных слоев прикосновенных тел и проч., выводит атомы из помянутых пределов, определенных степенью прочности равновесия, и таким образом способствует им образовать системы или тела, в которых равновесие прочнее, и если между различными элементами соединений есть сильное сродство и все обстоятельства, могущие иметь влияние на процесс, позволяют атомам повиноваться главным силам, то происходят новые составы, одаренные большею прочностью равновесия. Это объяснение, удовлетворительное вообще, не дает возможности заключить a priori о подробностях явлений; но эти подробности, необходимые для полноты и совершенной достоверности объяснения во всех химических теориях, суть единственно данные опыта.— При настоящем состоянии наук физических иначе и нельзя.— Если б были известны вид и величина атомов вещества, зависимость сил, которыми они одарены от расстояния, вида и величины атомов, то, может быть, мы вычислили бы все подробности явлений взаимного действия тел друг на друга — дали бы определенную численную меру этих явлений. Теперь наблюдения определят эти подробности, и мы, зная их, составим частные законы явлений, но общее объяснение, вероятно, не изменится, точно так же как закон эквивалентов остается справедливым и после открытия законов замещения,— не исключая их и не противореча им. Поэтому, кажется, лучше довольствоваться пока изложенным объяснением, нежели приписывать эти явления новой причине, не замеченной еще нигде и не имеющей аналогии с известными уже.— Тем более нельзя объяснять явления, вовсе не сходные между собою, действием одной силы и еще неизвестной. Опыт показал, что известные вещества, не изменяясь сами, прикосновением своим заставляют некоторые сложные тела разлагаться, а другие вступать в соединения, но тут нет новой силы: это очень естественные явления, которые, с нашим понятием о веществе и о строении тел из атомов, могли быть предсказаны вперед.— Удивительнее было, если бы подобных явлений не заметили. Прикосновение тел может действовать вообще в двух видах: во-первых, заставляя атомы прикосновенных тел изменять их расстояние и положение друг к другу вследствие молекулярного действия вещества, в чем может участвовать и сродство; во-вторых, когда к этой причине присоединится еще новая, именно, когда в самом изменяющем теле происходит процесс разложения, атомы его движутся и сообщают движение атомам изменяемого тела, заставляя их перемещаться особенным образом. Явления, приписываемые каталитической силе, можно разделить пока на два рода: 1) где тела соединяются и разлагаются или сами по себе без видимой причины, то есть где изменяющая причина — теплород, свет, движение извне, или только в прикосновении с некоторыми телами, причем последние не изменяются; 2) где в самом изменяющем теле должен совершаться процесс разложения, чтобы произвести действие.

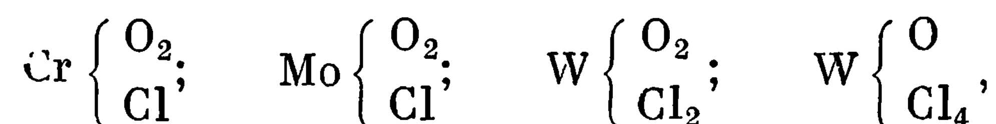
Исследование процесса образования эфирного масла миндаля и объяснение его могут служить образцом при исследовании явлений второго рода. Все соединения, происходящие из этого эфирного масла, очень замечатель-

ны в теоретическом отношении. В ряду их находим тела, могущие служить разительными доводами большей части главных предположений, которые принимают ныне, в органической химии, для объяснения различных явлений. Эфирное масло рассматривают Либих и Вёлер как соединение одного эквивалента водорода с особенным, неизвестным еще в отдельности, составом = $C_{14}H_{10}O_2$ = Bz = бензоилом, который имеет все свойства сложного радикала [19]. Эквивалент водорода в масле может быть замещен эквивалентом кислотвора, хлора, иода, брома, циана, серы, амида [20], и соединения, отсюда происшедшие, содержатся как соответствующие соединения простых тел с помянутыми веществами. При взаимном действии с другими сложными телами они удовлетворяют законам двойного разложения, причем бензоил переходит из одного соединения в другое, точно как простое тело: из хлористого бензоила и сернистого свинца, например, происходят сернистый бензоил и хлористый свинец. Дюма [21] замечает, что самый радикал Bz = $C_{14}H_{10}O_2$ можно (подобно окислу угля, имеющему тоже свойство радикала) рассматривать как окись другого радикала, углеводорода $C_{14}H_{10}$ или C_7H_5; ладанная кислота будет соответствовать щавелевой [22]. Это предположение ничего не изменит в предыдущем способе рассматривания, данном Л. и В. Далее Дюма́ принимает, что состав масла и происшедших из него чрез замещение хлористого, синеродистого, сернистого и проч⟨их⟩ соединений можно изобразить формулами:



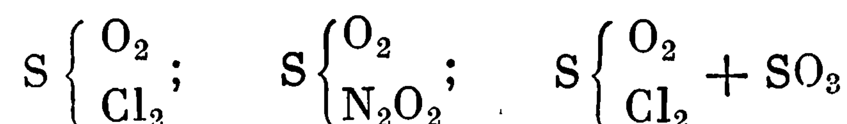
$$C_{14}H_{10}H_6 + 2C_{14}H_{10}O_3,$$
$$C_{14}H_{10}Cl_6 + 2C_{14}H_{10}O_3$$

и проч. [23], следовательно, предположить, что радикал $C_{14}H_{10}$ вступает, подобно азоту, в соединение с тремя эквивалентами водорода и дает аммониаку подобное основание [24], с тремя экв. кислорода дает ладанную кислоту; первое с двумя экв. ладанной кислоты образует водородобензоил. Соединения, подобные хлористому и проч., найдем в химии безорудных тел; каковы, напр., двухромокислый, трехлористый хром, соответствующие соединения молибдена — $MoCl_6 + 2MoO_3$, вольфрама — $WCl_6 + 2WO_3$; $2WCl_6 + WO_3$ и проч. [25] Пелиго показал, что в двухромокис⟨лом⟩ трехлор⟨истом⟩ хроме трехлористый хром может быть замещен другими хлористыми металлами, напр. хлористым потассием [26]. Изложенное предположение о составе помянутых выше тел бензоильного ряда имеет менее основания, нежели предположение радикала $C_{14}H_{10}O_2$, которое подтверждается совершенною аналогиею всех явлений. Да и приведенные соединения хрома, молибдена и вольфрама вероятнее рассматривать под видом:



$$Cr\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}; \quad Mo\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}; \quad W\begin{cases}O_2\\Cl_2\end{cases}; \quad W\begin{cases}O\\Cl_4\end{cases},$$

равно как и подобные соединения:

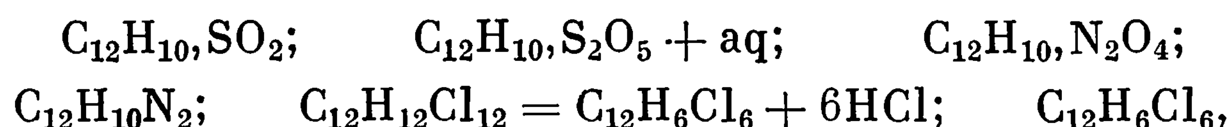


$$S\begin{cases}O_2\\Cl_2\end{cases}; \quad S\begin{cases}O_2\\N_2O_2\end{cases}; \quad S\begin{cases}O_2\\Cl_2\end{cases} + SO_3$$

и проч. [26a], предполагая, что они произошли чрез замещение эквивалента кислотвора экв. хлора и проч. Другие соединения, относящиеся к бензо-

илному ряду, нельзя представить под тем же видом: их надо причислить к особенным типам и предположить, что некоторые из них суть соединения особенных радикалов.

Митшерлих перегонял водную ладанную кислоту с избытком водной извести и получил открытое Faraday'ем тело $C_{12}H_{12}$, которое назвал бензином[27]. При действии серной, азотной кислоты и хлора на это тело происходит ряд соединений[28].



$$C_{12}H_{10},SO_2; \quad C_{12}H_{10},S_2O_5 + aq; \quad C_{12}H_{10},N_2O_4;$$
$$C_{12}H_{10}N_2; \quad C_{12}H_{12}Cl_{12} = C_{12}H_6Cl_6 + 6HCl; \quad C_{12}H_6Cl_6,$$

в котором $C_{12}H_{10}$ имеет некоторым образом свойства радикала[29]. Основываясь на этом, Митшерлих предполагает, что и ладанная кислота, и прочие тела бензоилного ряда суть соединения $C_{12}H_{12}$ — бензина или $C_{12}H_{10}$ — бензида с окислом угля; углеродною, щавелевою, муравьиною кислотами и проч. По этой теории кристаллическая ладанная кислота есть безводная кислота, состоящая из $C_{12}H_{12}$ и $2CO_2$; в присутствии основания эквивалент кислотвора в угольной кислоте образует с экв. водотвора в бензине воду, и, таким образом, из бензиноугольной кислоты происходит бензидощавелевая[30], которая и соединяется с основанием. В ладапокислых солях, содержащих воду и отделяющих ее при нагревании, образование отделяющейся воды и превращение бензиноуглеродной кислоты в бензидощавелевую происходит во время самого нагревания; в прикосновении с водою бензидощавелевокислая соль переходит в бензиноуглекислую и кислота бензидощавелевая, отделяясь из солей ее, соединяется тотчас с водою и дает бензиноугольную кислоту. При разгорячении с сильными основаниями бензиноуглеродная кислота разлагается на бензин и угольную кислоту, а бензидощавелевая на бензид, окисел угля и углеродную кислоту: первые два вступают в соединение и образуют углебензид — бензон[31] $= C_{12}H_{10},CO = C_{13}H_{10}O$. Бензоиловодород будет соединение бензина с окислом угля $C_{12}H_{12} + 2CO$; замещение экв. водорода эквивалентом других тел объясняет и здесь происхождение хлоробензоила и проч.[32] Сероладанная кислота, бензамид, гидробензамид[33] и проч. выйдут вовсе из ряда этих соединений, и надо прибегать к новым предположениям, чтобы объяснить состав и происхождение каждого из них. Теория, данная Митшерлихом, заслуживает особенное внимание, потому что была почти первым опытом теоретического объяснения ряда явлений в органической химии, но теперь ее принять нельзя: она не имеет другого основания, кроме согласия формул, процесса разложения ладанной кислоты и свойств продукта этого разложения; не представляет никакой аналогии и ни одно явление не подтверждает справедливости ее[34].

Сложные радикалы и соединения их изменяются при действии хлора и кислотвора в составе своем иногда особенным образом; от них отделяется водород, который вступает в соединение с хлором или кислородом, место его занимает эквивалент кислорода или хлора[35]: так, из $C_{12}H_{12}$, $Bz.H_2$ происходят $C_{12}H_6Cl_6$, $Bz.Cl_2$, $Bz.O$. Заметим, что под этим общим выражением соединено два образа действия хлора, быть может, различные между собой: иногда мы видим, что неопределенное число эквивалентов во-

дорода, даже весь водород, замещается последовательно хлором; напр. в хлористом эфире [36]; иногда только один эквивалент водорода, напр. в водородобензоиле. Хлор может быть замещен в этих соединениях, частью или весь, эквивалентом одного или нескольких других тел, как простых, так и сложных, напр. Bz.S, Bz.Ad, $C_{14}H_6(Cl_2, S)O$ и проч. [37]

Соединения $C_{12}H_{10},SO_2$; $C_{12}H_{10},N_2O_4$, происшедшие из тела $C_{12}H_{12}$, которое можно принять за особенный тип, представляют пример замещения, отличного от обыкновенного. Здесь от обоих тел, от замещающего и от подверженного действию его, отделяются элементы, нужные для составления одного экв. или нескольких экв. воды или другого соединения, а остатки тел соединяются между собою и образуют новое тело, в котором ни та, ни другая из составляющих частей не может быть замещена. При этом свойства типа, так же как и в обыкновенном замещении, часто сохраняются [38]. Из $C_{12}H_{12}$ и SO_3 происходит $C_{12}H_{10},SO_2$, из $C_{12}H_{12}$ и N_2O_5 — $C_{12}H_{10},N_2O_4$. Для вероятности этих формул не нужно, чтобы $C_{12}H_{10}$ и тому подобное непременно существовало в отдельности; напротив, так как в приведенных соединениях ни SO_2, ни N_2O_4 не могут быть вытеснены другим телом по преимуществу сродства, нерастворимости и проч., то, невзирая, что сернистая и азотистая кислоты известны в отдельном состоянии, надо полагать, что их здесь или вовсе нет, или они находятся совсем в ином виде, нежели как в других соединениях. Первоначальный тип и тело, его изменившее, можно восстановить из соединений, подобных рассматриваемым, приводя их при известных обстоятельствах в прикосновение с отделившимся веществом, которое образовалось из элементов типа и измененного тела. Этот образ замещения имеет место как для свободных от кислорода, так и для кислородистых соединений [39]: $C_{14}H_8(N_2O_4) + aq$, $C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_4$; он существенно отличен от обыкновенного, хотя до сих пор смешивается с ним. Понятия, здесь об нем изложенные, не противоречат теориям радикалов и типов; напротив, при помощи этих понятий легко и удовлетворительно объясняются происхождение и свойства многих тел, доселе остающихся загадочными, каковы, напр., хлороуглеокисленный эфир, уретан, двуцианокислый эфир [40] и проч. Если предположить, что алкоголь есть особенный тип, то свойства этого типа найдем здесь сохранившимися. При всем этом ничто не мешает принимать за действительные соли все подобные соединения, имеющие свойства солей, т. е. в которых кислота может быть замещена другой, а органическое тело — тоже другим основанием.

Бензоильный ряд представляет еще весьма замечательные соединения кислот с другими телами: так, миндальная, бензиловая, быть может и гиппуровая, кислоты суть соединения муравьиной и ладанной кислоты с индифферентным телом бензоиловодородом без замещения, без изменения типа и даже емкости насыщения [41]. Сернобензидовую кис⟨лоту⟩ можно рассматривать как такое же соединение серной кислоты с серобензидом, тем более, что серная кислота образует подобные соединения и с другими телами, напр. с скипидарным маслом, по исследованию Kane'a [42]. Что касается до серноладанной кислоты, то в отношении происхождения и свойств ее можно дать два различных мнения, быть может, равновероятные: по

предположению Л. и В[43], она происходит вследствие особенного закона действия серной кислоты на органические тела, по которому серная кислота уступает часть своего кислорода водороду орг⟨анического⟩ тела и происшедшая сернистая кислота соединяется с измененным орг⟨аническим⟩ телом. В таком случае формула ее будет $C_{14}H_8O_3$, S_2O_5+2aq[44]. Ее можно еще рассматривать как соединение серной кислоты с ладанною, измененною замещением экв⟨ивалента⟩ водорода экв⟨ивалентом⟩ SO_2. Здесь соединение произошло без замещения, так и другая из составляющих кислот сохранила свою емкость насыщения, так⟨же⟩ как муравьиная кислота в миндальной[45]. Ладанная кислота, измененная помянутым выше образом, $C_{14}H_8(SO_2)O_3+aq$, не известна в отдельном состоянии, но мы имеем подобное соединение в азотноладанной кислоте $C_{14}H_8(N_2O_4)O_3+aq$[46].

Изомерные тела, относящиеся к бензоилному ряду, еще мало исследованы, так что ничего нельзя сказать об их составе и радикале[47]. Желая по возможности определить место, которое бензоин и бензил должны занимать в этом ряде, я сделал несколько исследований над этими телами и изложу здесь, к чему до сих пор привел опыт. Начну с образования бензоина. Известно, что в растворе масла горького миндаля в баритовой или известковой воде при продолжительном действии температуры кипящей воды образуется бензоин в виде игольчатых кристаллов. Баритовую или известковую воду можно с выгодою заменить слабым щелоком едкого кали или натра. По опытам Л. и В., водородобензоил не дает в подобных обстоятельствах бензоина. Из этого следовало заключить, что свободная постоянная щелочь в присутствии синильной кислоты условливает образование бензоина; но я нашел, что и средняя соль — цианистый потассий превращает масло при одинаковых условиях тоже в бензоин; образование последнего происходит здесь так же скоро, и продукт чище. Кажется, и сернистый содий действует, подобно цианистому потассию.

Способ приготовления бензоина, основанный на этом свойстве масла горького миндаля, во многих отношениях неудобен, особенно если требуется большое количество масла превратить в бензоин. Надо было поискать другого способа[48]. Масло растворяется очень мало в воде, но в алкоголе оно легко растворимо; а так как одно из главных неудобств приготовления бензоина представляет эта нерастворимость масла в воде, то я испытал действие спиртового раствора едкого кали и цианистого потассия на масло, вот результат опыта: если смешаем равные объемы масла и свежего раствора кали, приготовленного в тепле или при обыкновенной температуре, но насыщенного, то через несколько часов, или даже минут, почти вся смесь превращается в твердую кристаллическую массу — бензоин, желтый цвет которого зависит, как мне кажется, преимущественно от постороннего вещества, образующегося при действии кали на алкоголь.

Освобождая кристаллическую массу от заключенной в промежутках ее еще сильно щелочной жидкости, промывая потом и перекристаллизовывая из винного спирта, получим бензоин, уже довольно чистый, только слабо окрашенный желтоватым цветом и годный для большей части исследований. Вместо спиртового раствора едкого кали можно взять даже очень слабый спиртовой раствор цианистого потассия; превращение масла в бен-

зоин происходит также скоро, и, сверх того, получаемый здесь продукт почти совершенно бел.

Если к бензоиловодороду прильем крепкого спиртового раствора едкого кали, то смесь наполнится в ту же минуту множеством блестящих чешуек (ладанокислое кали?) [49], которые потом останутся без изменения в жидкости, но мгновенно исчезнут от нескольких капель прилитой синильной кислоты, и, через несколько времени, вся смесь затвердеет от кристаллизующегося в ней бензоина.

Замечательнее всего то, что цианистый потассий в водяном или спиртовом растворе превращает в бензоин не только масло миндаля, но и чистый бензоиловодород. Бензоин, здесь получаемый, еще чище того, который образуется при действии цианистого потассия на масло; вес его почти равен весу употребленного водородобензоила. Цианистые тяжелые металлы и хлористые металлы вообще не условливают образования бензоина.

Не всякое масло горьких миндалей при одинаком способе обрабатывания дает бензоин в равном количестве и равной чистоты. Это зависит от количества содержащейся в нем синильной кислоты и, как кажется, также от свежести его. Проба решит достоинство масла в этом отношении: если смесь его с крепким спиртовым раствором кали в приведенной выше пропорции скоро застывает почти вся в кристаллическую массу и оставшаяся жидкость не очень сильно окрашена, то масло годно. Если же помянутая смесь долго остается жидкою, окрашивается бурым цветом и в ней образуется от стен сосуда творогу подобное более или менее зернистое тело, то масло не выгодно употребить непосредственно для получения бензоина. В последнем случае надо поступать следующим образом: или превратить одну часть масла в водородобензоил, смешать с другой и обрабатывать, как выше сказано, спиртовым раствором едкого кали, или, что кажется выгоднее, очистить все масло и подвергнуть действию спиртового раствора цианистого потассия.

Вышепомянутая масса, подобная творогу, содержит смесь бензоина с другим телом, которое рождается, как доказывает прямой опыт, из синильной кислоты и водородобензоила при взаимном действии их друг на друга, особенно в присутствии постоянной щелочи и при известном повышении температуры. Выгоднейший способ добывания и свойства этого тела сейчас будут описаны. Совершенно чистый, белый, годный для анализа бензоин получится, растворяя приготовленный по одному из описанных выше способов в кипячей воде и осевшую по охлаждении хлопчатую массу перекристаллизовывая из спирта. Еще удобнее способ очищения, основанный на следующем замеченном мною явлении: если желтый, неочищенный бензоин, смочив его сначала винным спиртом или и просто сухой, обрабатывать разведенною селитряною кислотою, то при умеренном разгорячении действие кислоты ограничится только алкоголем и посторонним окрашивающим веществом, которые и разрушатся, в остатке получится чистый бензоин.

Если к одному объему масла горького миндаля или водородобензоила прильем около $^1/_4$ или более объема почти безводной синильной кислоты, сболтаем и через несколько часов потом смешаем с одним объемом креп-

кого спиртового раствора кали, разведенным прежде почти шестью объемами спирта: смесь побуреет и наполнится через несколько времени белыми или желтоватыми хлопками; разгорячение благоприятствует образованию их. Это тело получается вместе с бензоином и в большем количестве, если масло содержит много синильной кислоты. Слив жидкую массу, надо промыть спиртом и потом для очищения от могущего вместе образоваться бензоина и прочих посторонних тел прокипятить сначала в воде с малым количеством спирта, потом несколько раз в чистой воде; бензоин гораздо легче растворим в спирте, чем образовавшееся здесь вещество; в чистой же воде последнее и при кипячении вовсе нерастворимо. Очищенную таким образом массу надо перекристаллизовать из алкоголя. Крепкий раствор[50] застывает весь от образовавшегося в нем хлопчатого, подобно творогу, тела, которое по высушении принимает слабый зеленоватый цвет и представляет легкую, слипшуюся, хлопчатую, марающую массу, состоящую из очень коротких тонких иголок. Это тело трудно растирается в порошок даже и с медным окислом; при разгорячении оно плавится, буреет и улетает, разлагаясь и оставляя уголь. Крепкая серная кислота растворяет его <с> превосходным изумрудным цветом, который скоро переходит в красный, потом в бурый; вода осаждает его без изменения по виду. Крепкая селитряная кислота растворяет его при вскипании и разлагает; здесь замечается очень явственно запах бензоиловодорода. Хлористоводор. кислота и щелок кали не действуют и при кипячении.

0,351 ⟨*г*⟩ тела дали 0,1613 воды и 0,9955 углеродной кислоты, следовательно, тело содержит 78,40% углер⟨ода⟩ и 5,09% водорода. Второй анализ дал 78,28% углер⟨ода⟩ и 5,20% водорода.

0,529 вещества дали 32,4 к.ц.м. азота при 0° и 0,76, что=0,04108 *г*; это показывает, что тело содержит 7,766% азота.

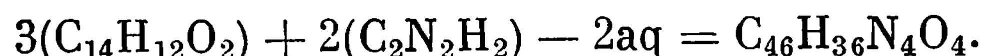
Состав тела можно выразить вследствие этих анализов такою формулою:



$$C_{46}H_{36}N_4O_4.$$

		Вычислено	Найдено	
C_{46}	3516,010	78,22	78,400	78,2
H_{36}	224,631	4,99	5,090	5,20
N_4	354,080	7,87	7,766	»
O_4	400,000	8,92	8,744	»
		100,00	100,000	

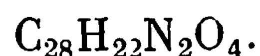
Образование тела можно объяснить, предположив, что три эквивалента водородобензоила, соединяясь с двумя эквивалентами синеродистоводор. кислоты, теряют два эквивалента воды и дают один атом тела:



$$3(C_{14}H_{12}O_2) + 2(C_2N_2H_2) - 2aq = C_{46}H_{36}N_4O_4.$$

Должно заметить, что описанное мною тело по свойствам его имеет большое сходство с бензимидом Лорана: внешний вид, растворимость, цвет раствора в серной кислоте те же; но отношение вообще к кислотам и ана-

лиз показывают, что оно отлично от последнего. Формула, данная Лораном для бензимида, есть[51]:



$$C_{28}H_{22}N_2O_4.$$

На бензоин, которого состав, как известно, одинаков с составом водородобензоила, синеродовод. кислота не всегда оказывает одинакое действие; так что я не мог еще прийти ни к какому постоянному результату. Продукт действия серной кислоты на бензоин — желтоватое смолистое тело — я еще не исследовал.

Лоран открыл, что сухой хлор, приведенный в прикосновение с растопленным бензоином, отнимает от него эквивалент водорода, с которым образует хлористовод. кислоту. Вытеснение водорода хлором здесь совершается без замещения, так что из $C_{14}H_{12}O_2$ происходит $C_{14}H_{10}O_2$ — новое тело, изомерное радикалу бензоилного ряда, которое Либих назвал бензилом[52]. Я нашел, что при действии азотной кислоты на бензоил происходит то же тело. Вот явления процесса: облив бензоил двумя частями, или около того, по весу крепкой бесцветной азотной кислоты и разгорячая умеренно, бензоил плавится, при отделении большого количества азотистой кислоты, и всплывает на поверхность в виде желтого масла. Коль скоро верхний слой жидкости сделался совершенно прозрачен, отделение красных паров прекращается и процесс кончен: плавающее на поверхности масло есть чистый бензил; его потом можно кипятить с азотною кислотою, и он не изменится больше.

В воде бензил нерастворим, в спирте растворяется очень легко; раствор, даже слабый, имеет сильный — сладкий вкус, который долго остается во рту. В эфире бензил растворяется еще легче; при свободном испарении этого раствора бензил кристаллизуется в виде желтых прозрачных призм с ромбическим основанием, острые ребра которых усечены плоскостями, параллельными оси. Даже из небольшого количества раствора, около унца например, получаются кристаллы более дюйма в длину и несколько линий в диаметре.

В жару бензил возгоняется без изменения; азотная и хлористоводор. кислоты на него не действуют; серная действует только при сильном разгорячении. Лоран заметил влияние едкого кали на бензил. Либих доказал, что здесь образуется особенная кислота; он определил ее формулу и вес атома и поручил мне исследовать далее как самую кислоту, так и соли ее. Способ, употребленный Либихом для приготовления этой кислоты и описанный в фармации Гейгера, не выгоден и не всегда верен; лучше приготовить сначала чистое бензилокислое кали[53]. Для этого надо растворить в спиртовом щелоке кали, при кипячении, около 4-х частей по весу бензила на одну часть взятого кали, и, продолжая кипятить раствор, пока несколько капель, взятые для пробы, будут растворяться в воде, выпарить потом досуха на паровой бане; сухую массу растереть в порошок и положить в атмосфере, содержащей много угольной кислоты, причем свободная щелочь превратится в углекислую соль, которая и отделится от образовавшегося бензилокислого кали помощью винного спирта. Прилив теперь воды к спиртовому раствору соли и отделив ал-

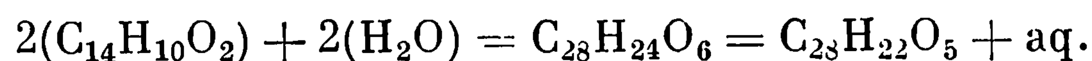
коголь перегонкою, водянистый раствор очищается животным углем и выпаряется, если нужно для кристаллизования. Для получения бензиловой кислоты надо лить очищенный раствор бензилокислого кали в кипящую хлористовод. кислоту, разведенную большим количеством воды, до тех пор пока образующий при каждом прилитии осадок будет исчезать. При охлаждении жидкость мутится и скоро потом наполняется длинными прозрачными иголками, имеющими серебристый блеск.— Это бензиловая кислота. Она трудно растворяется в холодной воде, довольно легко в горячей; спирт и эфир также растворяют ее. Запаха она не имеет, вкус ее горький металлический; при 100° С не теряет веса, следовательно, не содержит кристаллизационной воды. При +120° С плавится в бесцветную жидкость, которая скоро краснеет, распространяя особенный запах. При сухой перегонке отделяется большое количество фиолетового пара, а в реторте остается уголь. Этот пар сгущается в маслянистую, нерастворимую в воде жидкость карминного цвета; она имеет жгучий вкус, перегоняется без изменения; в алкоголе растворяется, окрашивая его красным цветом; раствор от воды мутится, но не обесцвечивается; хлористоводород⟨ная⟩ и серная кислоты не уничтожают цвета; с аммониаком, кали и азотной кислотой цвет исчезает. Характери⟨сти⟩ческий признак бензиловой кислоты и солей ее есть превосходный карминный цвет, которым они окрашивают крепкую серную кислоту. Цвет этот остается без изменения несколько месяцев, исчезает от воды и опять является по сгущении смеси помощью испарения. Из раствора в горячей азотной кислоте вода осаждает бензиловую кислоту без изменения.

0,6653 ⟨*г*⟩ кислоты, высушенной при 100°, дали по сожжении 1,7842 угл⟨еро⟩дной кислоты и 0,3183 воды, следовательно, во 100 кислота содержит 74,15% углер⟨ода⟩ и 3,31% водорода.

Этот анализ согласен с формулой, данной Либихом: $C_{28}H_{24}O_6$.

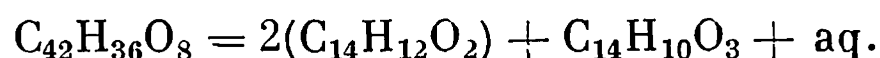
		Вычислено	Найдено
C_{28}	2140,32	74,05	74,15
H_{24}	149,75	5,18	5,31
O_6	600,00	20,76	20,54
	2890,07	99,99	

Происхождение этой кислоты из бензила можно объяснить уравнением [54]



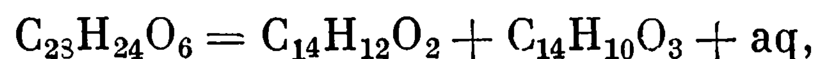
$$2(C_{14}H_{10}O_2) + 2(H_2O) = C_{28}H_{24}O_6 = C_{28}H_{22}O_5 + aq.$$

Бензоил, подвергнутый действию спиртового раствора едкого кали, дает тоже бензиловую кислоту (?), в образовании которой здесь участвует кислород атмосферного воздуха. Робике и Вутрон, подвергая масло горьких миндалей действию неосушенного хлора, получили особенное тело, которое Либих назвал ладанокислым бензоиловодородом [55]=



$$C_{42}H_{36}O_8 = 2(C_{14}H_{12}O_2) + C_{14}H_{10}O_3 + aq.$$

Кислоту бензиловую можно рассматривать еще, подобно миндальной кислоте, как состав из одного эквивалента водородобензоила с одним эквивалентом ладанной кислоты[56]:



$$C_{23}H_{24}O_6 = C_{14}H_{12}O_2 + C_{14}H_{10}O_3 + aq,$$

последний член представляет экв. воды, замещаемый в ладанокислых солях экв-ом основания. Сравнив формулу эту с формулой тела, открытого Робике, мы видим, что бензиловая кислота есть как бы средний ладанокислый водородобензоил, а тело Робике — основной.

Бензилокислое кали. Кристаллы этой соли не содержат кристаллизационной воды и при 100° не изменяются в весе; они бесцветны, прозрачны, легко растворяются в воде и спирте, нерастворимы в эфире.— Сильно сконцентрированный испарением раствор соли застывает при охлаждении, превращаясь в мягкую массу, состоящую из узких тонких табличек: форма кристаллов принадлежит, кажется, к одно-одночленной системе.

При температуре около 200° С кристаллы плавятся в бесцветную жидкость, которая затвердевает с охлаждением; при высшей температуре соль разлагается, отделяет белые пары,— в сосуде остается смесь углероднокислого кали с углем. Помянутые пары сгущаются в бесцветную маслянистую жидкость, которая имеет вяжущий вкус; запах ее подобен запаху нафталина; она нерастворима в воде, легко растворяется в спирте, перегоняется без изменения. Спиртовой раствор ее мутится от воды.

0,6651 ⟨*г*⟩ соли дали 0,172 углероднокислого кали, следовательно, соль содержит 17,59% кали. Формула $C_{28}H_{22}O_5$, KO дает 17,52%.

Бензилокислый окисел серебра. Раствор бензилокислого кали дает с раствором азотнокислой окиси серебра белый кристаллический осадок, который немного растворим в воде. При 100° он принимает голубой цвет кобальтовой смальты, не изменяясь, однако же, в весе. Если долго оставим его в этой температуре, то он краснеет и разлагается. При высшей температуре он плавится и отделяет фиолетовый пар, замеченный при сухой перегонке бензиловой кислоты.

0,7201 ⟨*г*⟩ соли дали 0,2303 серебра, следовательно, во 100 содержится 31,98% серебра; отсюда вес атома кислоты=2775; по формуле[57] $C_{28}H_{22}O_5$ должно быть 2776.

При сожжении с окисью меди из 0,6358 соли получено 0,143 воды и 1,152 угл⟨еро⟩дной кислоты; это дает во 100: 3,367 водорода и 50,098 углер⟨ода⟩.

Следовательно, состав соли будет выражаться формулой:

		Вычислено	Найдено
C_{28}	2140,32	50,60	50,098
H_{22}	137,27	3,24	3,367
O_6	600,00	14,21	14,555
Ag	1361,61	31,95	31,980
		100,00	100,00

Бензилокислый окисел свинца. Среднюю соль получим, приливая по каплям раствор среднего уксуснокислого окисла свинца к водному рас-

твору бензиловой кислоты. Соль эта представляет белый порошок, немного растворимый в воде. При температуре 100° он не изменяется; далее плавится в красную жидкость и разлагается, отделяя фиолетовый пар.

0,6533 ⟨г⟩ соли дали 0,292 сернокислого окисла свинца; следовательно, во 100 содержится 32,87% PbO.

Состав соли выразится формулой $C_{28}H_{22}O_5$, PbO.

Действие едкого аммониака на бензил отлично от действия постоянных щелочей; здесь образуются, между прочим, особенные новые соединения. Выгоднейший способ приготовления одного из продуктов взаимного разложения действующих тел есть следующий: к теплому спиртовому раствору бензила, не очень сконцентрированному, приливать водного аммониака, пока отстоявшаяся жидкость не будет больше мутиться от нового количества летучей щелочи; оставить смесь на несколько часов в тепле, сбалтывая от времени до времени; потом жидкость слить и оставшийся белый порошок растворить в кипящем спирте. При охлаждении образуются в растворе длинные, плоские, гибкие, очень тонкие иголки, серебристого белого цвета, которые сильно отливают радужными цветами. В жару они плавятся в бесцветную жидкость, не возгоняются без разложения; на воздухе сгорают, подобно всем телам бензоиного ряда, с дымящим пламенем; в во́де нерастворимы, то же и в водной хлористоводород⟨ной⟩ кислоте, в аммониаке и щелоке едкого кали; растворяются в спирте, насыщенном едким кали или хлористоводор. кислотою, но кристаллизуются из этих растворов без изменения. Крепкою азотною кислотою разлагаются, при отделении красных паров азотистой кислоты остается бензил. Из спиртовых растворов азотнокислого окисла серебра и уксуснокислого окисла свинца кристаллизуются тоже без изменения.

0,3592 ⟨г⟩ вещества дали 1,1108 угл⟨еро⟩дной кислоты и 0,166 воды: следовательно, во 100: 85,49% углер⟨ода⟩ и 5,12% водорода. При втором анализе было найдено: 85,61% углер⟨ода⟩ и 5,24% водорода.

0,6165 вещества дали 24 к.ц.м. азота при 0° и 0,76; следовательно, во 100: 4,93% азота.

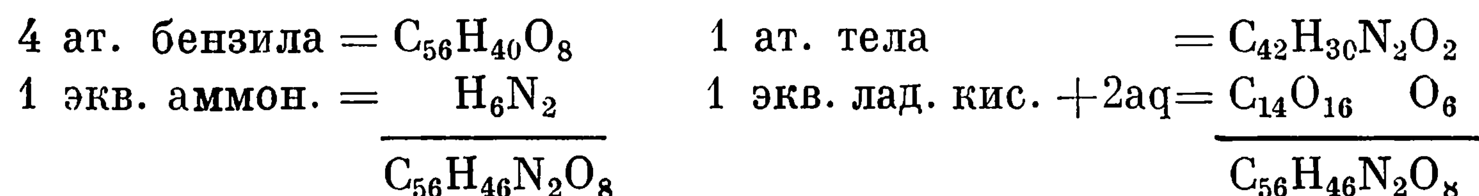
0,608 дали 21,3 к.ц.м. азота при 0° и 0,76; это отвечает 4,44% азота.

Формула тела, вычисленная из этих анализов, будет $C_{42}H_{30}N_2O_2$:

		Вычислено	Найдено	
C_{42}	3221,026	85,51	85,49	85,61
H_{30}	187,192	4,95	5,12	5,24
N_2	177,040	4,69	4,93	4,44
O_2	200,00	4,85	4,46	4,71
		100,00	100,00	100,00

Вместе с этим телом образуются при действии аммониака на бензил ладанная кислота, которая остается в маточном щелоке в соединении с окислом эфира, в виде ладанокислого эфира, и, как кажется, еще другое тело, кристаллизующееся тонкими короткими иголками, соединенными в звездчатые шарообразные группы: тело это легче предыдущего растворя-

ется в алкоголе; но мне не удалось еще представить его в чистом состоянии; в воде оно нерастворимо, подобно первому. Присутствие в маточном щелоке ладанокислого окисла эфира уже достаточно объясняет образование нашего тела: из четырех атомов бензила и одного эквив. аммониака происходят один атом описанного тела, один эквивалент водной ладанной кислоты и два экв. воды[58].



4 ат. бензила	$= C_{56}H_{40}O_8$	1 ат. тела	$= C_{42}H_{30}N_2O_2$
1 экв. аммон.	$= H_6N_2$	1 экв. лад. кис. +2aq	$= C_{14}O_{16}\ \ O_6$
	$C_{56}H_{46}N_2O_8$		$C_{56}H_{46}N_2O_8$

Однако же, что не исследовав вышепомянутого второго продукта, положительно об этом ничего утверждать нельзя.

Я начал также исследовать действие синер.-водор. кислоты на бензил; опишу здесь замечательное соединение этих двух тел. Если к кипящему сконцентрированному раствору бензила в алкоголе прильем почти безводной синер.-водор. кислоты, то желтый цвет раствора пропадает и при охлаждении образуются в бесцветной смеси большие (от 5 до 6 *мм* в длину) ромбические таблицы, соединение ромбического октаэдра с прямою призмою; плоскости последней, притупляющие вершинные углы октаэдра, преимуществуют; они почти в каждом кристалле бороздчаты параллельно горизонтальным ребрам. Кристаллы эти прозрачны, бесцветны, имеют стекловатый блеск; в жару плавятся при разложении, остается бензил. Они нерастворимы в кипящей воде и хлористовод⟨ородной⟩ кислоте, растворяются довольно легко в спирте. Водным аммониаком и азотной кислотой при разгорячении разлагаются; продукт разложения есть тоже бензил. Окись ртути восстанавливается частью спиртовым раствором их, причем между прочими продуктами, кажется, образуется ладанокислый окисел эфила, спиртовой раствор бензила не действует на окись ртути и при кипячении. Спиртовой раствор азотнокислого окисла серебра осаждает из раствора их синеродистое серебро; из жидкости кристаллизуется после бензил.

0,4606 ⟨*г*⟩ вещества дали 1,2152 угл⟨еро⟩дной кислоты и 0,19 воды, следовательно, во 100: 72,948% углер⟨ода⟩ и 4,576% водорода.

0,404 вещества дали 1,067 угл⟨еро⟩дной кислоты и 0,1671 воды, это отвечает: 73,019% углер⟨ода⟩ и 4,579% водорода.

При сожжении 0,5487 тела получено 45 к.ц.м. азота при 0°, 0,76, следовательно, тело содержит 10,39% азота.

Из этих анализов вычисляется состав тела:

		Вычислено	Найдено	
C_{16}	1222,96	72,93	72,948	73,019
H_{12}	74,87	4,46	4,576	4,576
N_2	177,04	10,55	10,390	»
O_2	200,00	12,06	12,086	»
		100,00	100,00	

Отношения этого тела к азотной кислоте и к азотнокислому окислу серебра дали очень удовлетворительную поверку приведенным здесь анализам, так что не остается ни малейшего сомнения в том, что оно образовано из одного атома бензила и одного экв. синер.-водор. кислоты:



$$C_{14}H_{10}O_2 + C_2N_2H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2,$$

почему я и предлагаю назвать его синеродистоводородным бензилом (Cyanwasserstoffbenzil).

Превращение бензоина в бензил действием азотной кислоты и хлора напоминает отношение двух последних тел к аллоксантину, который они превращают в аллоксан. Это заставило испытать действие сероводорода на бензил. Проводя газ в спиртовой раствор бензила, я получил довольно обильный осадок серы; часть бензила исчезла, и на место его явилось желтое густое масло сильного чесночного запаха; это масло образуется и в большем количестве при перегонке спиртового раствора сернистого аммония с бензилом. Впрочем, последние опыты показали мне, и, кажется, несомненно, что действием сероводорода часть бензила превращается в бензоин.

ПОЛОЖЕНИЯ

1. Процесс образования эф⟨ирного⟩ масла горького миндаля и эф⟨ирного⟩ масла горчицы должно отнести к одному роду явлений.
2. В этих явлениях действующее вещество есть азотистое тело, в котором началось уже разложение.
3. Явления, приписываемые действию каталитической силы, contact. substan. Митшерлиха, объясняются и без этих предположений.
4. Предположение Либиха и Вёлера о составе ладанной кислоты и масла горького миндаля наиболее вероятно.
5. Продукты разложения ладанной кислоты выходят из ряда бензиловых соединений, их надо рассматривать как соединения особенного радикала.
6. Серобензид и селитробензид представляют пример замещения, отличного от обыкновенного.
7. Отношение бензоина к азотной кислоте и хлору и бензила к сероводороду, состав бензиловой кислоты и синеродистоводородного бензила показывают, что бензил отличен от радикала — бензоила, что вероятный экв. его $= C_{14}H_{10}O_2$, а следовательно, он только изомерен помянутому радикалу [59].

5

ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДЕЙСТВИИ СЕРОВОДОРОДА НА СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С АЗОТНОВАТОЙ КИСЛОТОЙ[1]

[Bulletin scientifique publié par l'Académie Impérial des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1843, t. 10, col. 273—285]

Действие сероводорода на соединения сложных радикалов исследовано еще очень мало. Внимание химиков было обращено лишь на первый этап этого действия — на изменение состава соединений, подвергающихся реакции: сероводород применялся как тело, обладающее способностью отнимать кислород у других соединений или замещать его своим водородом. Задача выяснения характера различных групп тел, образующихся после изменения их состава сероводородом, оставалась неразрешенной. Поэтому я попытался ответить на этот вопрос хотя бы для некоторых групп тел. До сих пор я имел возможность определить только изменение характера тел, получающихся при действии азотной кислоты на углеводороды, где эквиваленты водорода[2] замещаются равным числом эквивалентов азотноватой кислоты. Все эти соединения, обработанные сероводородом, образуют, с потерей кислорода, не содержащие серы органические основания, более слабые, чем аммиак. В настоящей статье описываются свойства и способ приготовления этих оснований и их солей, а также их удивительный состав.

Опыты Лорана показали, что при действии азотной кислоты на нафталин образуется главным образом особое, индифферентное, кристаллизующееся из алкогольного раствора в виде мелких желтых игл соединение — нитронафталаза. Нитронафталаза мало растворима в воде, довольно хорошо растворима в винном спирте и в эфире. Если в спиртовый раствор нитронафталазы, при легком подогревании, пропустить сероводород, то можно заметить, как светло-желтая жидкость становится красновато-зеленовато-желтой и выделяет кристаллы серы. Если через некоторое время слить раствор с образовавшегося осадка и отогнать винный спирт, то из жидкости выпадает грязно-зеленое густое масло, застывающее при охлаждении в кристаллическую массу. В жидкости со временем образуются мелкие иглы того же вещества, так как оно немного растворимо также в слабом винном спирте. Это вещество, которое я предлагаю назвать нафталидам[3], можно получить гораздо проще в любом количестве и за короткий срок, если внести 1 часть нитронафталазы в примерно 10 частей крепкого винного спирта, насытить жидкость аммиаком, причем нерастворившаяся часть нитропафталазы частично или полностью растворяется, и затем обработать смесь сероводородом. После того как вся нитронафталаза растворилась и жидкость приняла грязную желто-

зеленую окраску, ее оставляют стоять сутки; при этом выпадает немного серы в виде игольчатых кристаллов, запах сероводорода почти совершенно пропадает и замечается сильный запах аммиака. Если отогнать немного винного спирта, то выпадает большое количество серы и приходится прекращать перегонку, так как жидкость кипит такими сильными толчками, что ее выбрасывает из реторты. Поэтому ее охлаждают, отделяют серу и снова отгоняют часть винного спирта, пока это позволяет выпадающая сера; затем снова сливают жидкость и повторяют эту операцию до тех пор, пока не прекратится выделение серы. После этого продолжают перегонку до тех пор, пока жидкость в реторте не разделится на два слоя; нижний слой состоит из нечистого нафталидама, верхний — из раствора его в слабом винном спирте.

Нафталидам является сильным органическим основанием, он соединяется со всеми кислородными и водородными кислотами; в этих соединениях кислоты и основания могут быть замещены. В жидкости, которая получается при насыщении спиртового раствора нитронафталазы аммиаком и сероводородом, содержится сероводородный нафталидам; при перегонке раствора эта соль разлагается. Поэтому нафталидам можно получать в чистом виде следующим образом: добавляют в раствор, полученный, как выше описано, серную кислоту; во время вспенивания, вызванного выделяющимся сероводородом, образуется, кроме сернокислого аммония, также сера. Если добавить еще серной кислоты, то вся жидкость застывает в кашеобразную массу от выделяющегося сернокислого нафталидама, который довольно трудно растворим как в воде, так и в винном спирте. Соль очищается двух- или трехкратной перекристаллизацией, всего лучше из винного спирта. Если затем водный раствор соли пересытить аммиаком, то жидкость немедленно выделяет муть, которая через несколько минут пропадает, и вся жидкость заполняется блестящими шелковисто-белыми кристаллами в виде плоских игл, представляющих чистый нафталидам. Это вещество плавится при 50° С, кипит около 300° и перегоняется без разложения. Поэтому его можно получить в совершенно чистом виде перегонкой нечистого вышеописанного продукта. Нафталидам легко перегоняется, образуя в приемнике прозрачную, слегка желтоватую жидкость. Капля этой жидкости иногда долго не кристаллизуется на часовом стекле, но сразу же застывает при прикосновении или охлаждении ее до нуля в белую, желтоватую кристаллическую массу. При соприкосновении с атмосферным воздухом нафталидам приобретает фиолетовую окраску, причем, вероятно, присоединяет кислород. Это превращение происходит гораздо быстрее в жидком виде. Поэтому следует охладить нафталидам до 0° немедленно после перегонки с тем, чтобы перевести его в твердое состояние и хранить затем в закупоренных склянках.

Нафталидам имеет своеобразный, сильный неприятный запах и острый, горький, едкий вкус; он почти нерастворим в воде и очень легко растворяется в винном спирте и эфире. Если разбавить спиртовый, не очень концентрированный раствор нафталидама водой, то он мутнеет и выделяет кристаллы нафталидама. При длительном хранении в закрытых

банках при 20—25° С нафталидам возгоняется и верхняя часть сосуда наполняется длинными, узкими и красивыми листочками; они очень тонки, гибки и прозрачны. Нафталидам не дает щелочной реакции на лакмус; из всех своих солей он вытесняется аммиаком; при нагревании на платиновом шпателе он горит сильнокоптящим желтым пламенем и оставляет много угля; он соединяется со всеми кислотами, образуя белые соли, большей частью легко кристаллизующиеся. Соли с кислородсодержащими кислотами содержат один эквивалент воды, которую нельзя удалить без разрушения соли.

Соли с водородными кислотами воды не содержат. С хлорной платиной нафталидам соединяется, образуя труднорастворимую двойную соль; так же с хлорной ртутью; с иодом, по-видимому, также происходит соединение. Нафталидам, полученный перегонкой, выпавший в виде кристаллов из растворов или осажденный аммиаком из растворов его солей, имеет одинаковый состав.

0,341 *г* перегнанного нафталидама при сожжении с окисью меди дали 0,203 воды и 1,0483 углекислоты, что соответствует 6,61% водорода и 83,84% углерода, если принять атомный вес углерода за 75.

0,343 *г* кристаллического, высушенного в разреженном пространстве над серной кислотой нафталидама дали при сожжении с окисью меди 0,201 воды и 1,0565 углекислоты, что соответствует 6,51% водорода и 84,00% углерода.

0,361 *г* осажденного аммиаком нафталидама, полученного из возогнанной солянокислой соли и высушенного над серной кислотой в разреженном пространстве, дали при сожжении с хромовокислым свинцом 0,2312 воды и 1,1105 углекислоты, что соответствует 6,40% водорода и 83,90% углерода.

0,5353 *г* перегнанного нафталидама дали 38,04 куб. см. азота при 0° и 760^{mm}, что соответствует 9,01% азота.

0,543 *г* вещества, сожженные по методу Вилля и Варентраппа, дали 0,8380 платинохлористоводородного аммония; это соответствует 9,62% азота.

Взяв самое простое соотношение числа атомов, находим, что тело имеет состав [4]:

	Вычислено		Найдено				
			I	II	III	IV	V
C_{20}	1500,00	83,82	83,84	84,00	83,90	—	—
H_{18}	112,50	6,28	6,61	6,51	6,40	—	—
N_2	177,04	9,90	—	—	—	9,01	9,62
	1789,54	100,00					

Следовательно, нафталидам является бескислородным основанием. В концентрированной серной кислоте (уд. в. 1,85) при небольшом нагревании нафталидам образует прозрачный раствор, который даже при охлаждении ниже 0° не дает кристаллов. Если в раствор добавить воды, то он затвердевает, заполняясь большим количеством выпадающих белых чешуйчатых кристаллов. Полученная по этому способу или путем растворения нафталидама в кипящей разбавленной серной кислоте с по-

следующим охлаждением сернокислая соль образует белые серебристые чешуйки, имеет резко выраженный запах и вкус основания, кислую реакцию, трудно растворима в воде и винном спирте. В кипящем винном спирте она растворяется медленно и в значительном количестве, так что насыщенный раствор при охлаждении застывает в сплошную массу. В сухом виде соль не изменяется даже при соприкосновении с воздухом; однако в сыром виде или в растворе на воздухе соль так же, как и основание, краснеет; раствор соли окрашивает кожу сперва в темно-красный, а затем коричневый цвет. При нагревании в реторте соль плавится и разлагается с выделением сернистой кислоты. Часть основания переходит с водой в приемник, а в реторте остается пористая блестящая угольная масса. При температуре кипящей воды соль распадается с образованием мучнистого, легкого, матового порошка. Водный раствор соли осаждается раствором хлористого бария.

0,3835 *г* высушенной соли дали при сожжении с окисью меди 0,203 воды и 0,8705 углекислоты, что соответствует в 100: 5,88% водорода и 61,90% углерода.

0,3525 *г* при сожжении с хромовокислым свинцом дали 0,187 воды и 0,806 углекислоты. Это дает в 100: 5,89% водорода и 62,10% углерода.

0,700 *г* соли дали при сожжении по методу Либиха 36,28 куб. см азота при 0° и 760^{mm}; это соответствует 6,57%.

0,647 *г* дали 32,6 куб. см азота при 0° и 760^{mm}, следовательно, 6,42% азота.

0,4177 *г* соли после вспышки с селитрой и углекислым натроном [5] дали 0,257 сернокислого барита, следовательно, 8,48% серы.

0,500 *г* при осаждении хлористым барием дали 0,301 сернокислого барита [6], что отвечает 8,29% серы.

Состав этой соли может быть выражен следующей формулой:

		Вычислено	Найдено	
			I	II
C_{20}	1500,00	62,42	61,90	62,10
H_{20}	125,00	5,20	5,88	5,89
N_2	177,04	7,36	6,57	6,42
S	201,16	8,36	8,48	8,29
O_4	400,00	16,66	17,17	17,30
	2403,20	100,00	100,00	100,00

В соли на один эквивалент основания содержатся, следовательно, один эквивалент серной кислоты и один эквивалент воды, что аналогично составу всех солей органических оснований [7].

С водным раствором непрокаленной фосфорной кислоты даже неконцентрированный раствор нафталидама в винном спирте застывает в массу из тонких игольчатых кристаллов; эти кристаллы легко растворимы в кипящем винном спирте и воде. Из спиртового раствора соль выпадает в неизмененном виде, из водного раствора выкристаллизовываются белые серебристые чешуйки. На воздухе эта фосфорнокислая соль краснеет еще скорее, чем сернокислая.

Спиртовый раствор прокаленной фосфорной кислоты дает со спиртовым раствором нафталидама белый порошкообразный осадок, чрезвычайно трудно растворимый в спирте и воде.

В слабой, свободной от азотистой кислоты азотной кислоте нафталидам растворяется при кипячении, образуя бесцветную или слегка розоватую жидкость. Из охлажденного раствора азотнокислый нафталидам кристаллизуется в виде мелких блестящих чешуек. В крепкой азотной кислоте, особенно в присутствии азотистой кислоты, нафталидам переходит в коричневый порошок, легко растворяющийся в винном спирте, образуя красную или фиолетово-красную жидкость. После испарения раствора остается неизмененный темно-красный порошок, иногда, кроме того, образуются похожие на мурексид кристаллы цвета жуков-бронзовок; после испарения жидкости они остаются смешанными с бурым порошком. Этот порошок почти нерастворим в воде. От азотной кислоты все соли нафталидама окрашиваются в фиолетово-красный цвет и в конце концов в бурый порошок.

С щавелевой кислотой нафталидам образует две соли. Одна из них кристаллизуется в виде клубочков белых, матовых бородавок, растворимых в винном спирте и воде. Она разлагается при сухой перегонке и образует коричневато-желтый порошок. В воде этот порошок нерастворим; из спирта он выпадает, не изменившись.

0,367 *г* этой соли дали 0,1614 воды и 0,8368 углекислоты, что соответствует в 100: 4,88% водорода и 62,18% углерода.

Формула $C_{24}H_{22}N_2O_8 = C_{20}H_{18}N_2 + 2C_2O_3 + 2aq$ дает 4,71% водорода и 61,77% углерода.

Вторая соль кристаллизуется в виде узких длинных серебристых листочков, соединенных в звездочки.

0,333 *г* высушенной в разреженном пространстве над серной кислотой соли дали 0,160 воды и 0,8075 углекислоты, что соответствует 5,33% водорода и 66,13% углерода.

Формула $C_{20}H_{18}N_2 + C_2O_3 + 2aq$ отвечает 5,57% водорода и 66,96% углерода [8].

Солянокислый нафталидам довольно легко растворим в воде и еще легче в винном спирте и эфире. Из водного раствора он выпадает в виде мелких, похожих на асбест игл. Соль эта легко возгоняется и может быть получена в чистом виде следующим образом. В концентрированный спиртовый раствор нафталидама прибавляют избыток крепкой соляной кислоты. Смесь застывает в твердую белую массу. Ее отжимают между фильтровальной бумагой и тщательно освобождают от воды и соляной кислоты в безвоздушном пространстве над серной кислотой и негашеной известью. Затем возгоняют полученную сухую соль в обыкновенном стакане на масляной бане. Возгонка идет при 200° С; при этом разлагается лишь незначительная часть соли. Возогнанная соль представляет собою легкую, похожую на шерсть, массу белого цвета, состоящую из мелких игл. В таком виде она не изменяется на воздухе; в сыром виде или в растворе она, однако, становится красной скорее, чем сернокислая соль.

Из винного спирта солянокислый нафталидам выпадает в виде маленьких блестящих чешуек, похожих на сернокислую соль.

0,2581 *г* возогнанной соли при сожжении с окисью меди дали 0,1365 воды и 0,6257 углекислоты, что соответствует в 100: 5,87% водорода и 66,12% углерода.

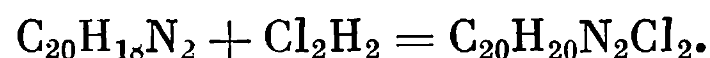
0,3339 *г* возогнанной соли дали 0,1687 воды и 0,8153 углекислоты, следовательно, в 100: 5,61% водорода и 66,59% углерода.

0,3608 *г* возогнанной соли при сожжении с чистой негашеной известью и окисью меди дали 0,2784 хлористого серебра; соль, следовательно, содержит 19,03% хлора.

Согласно приведенным анализам, соль имеет следующий состав:

		Вычислено[8a]	Найдено I	Найдено II
C_{20}	1500,00	66,82	66,12	66,59
H_{20}	125,00	5,56	5,87	5,61
N_2	177,04	7,91	—	—
Cl_2	442,65	19,77	19,03	19,03
	2244,69	100,00		

Таким образом, соль состоит из одного эквивалента основания и одного эквивалента соляной кислоты[9]:



$$C_{20}H_{18}N_2 + Cl_2H_2 = C_{20}H_{20}N_2Cl_2.$$

Спиртовый раствор солянокислого возгона образует со спиртовым же раствором нафталидама или какой-либо его соли желтый творожистый осадок, трудно растворимый в холодном винном спирте. В горячем он, однако, растворяется полностью и осаждается при охлаждении в кристаллическом состоянии.

Солянокислый нафталидам соединяется также с хлорной платиной. Если в спиртовый раствор солянокислого нафталидама влить раствор хлорной платины, то жидкость сперва окрашивается в зеленый цвет и затем выделяет коричневато-желто-зеленый порошок. Он трудно растворим в воде и еще труднее в спирте и эфире. Из горячего раствора выпадает при охлаждении без изменений. Для проверки атомного веса нафталидама тщательно промытый винным спиртом и эфиром и высушенный при 100° С порошок был подвергнут анализу.

0,330 *г* порошка оставили после тщательного прокаливания 0,931 платины; отсюда атомный вес нафталидама 1797,59. Формула $C_{20}H_{18}N_2$ дает 1789,54.

По отношению к хлору нафталидам ведет себя, как и другие органические основания. При обычной температуре сухой газообразный хлор не действует на нафталидам; если же нагреть последний до плавления, то происходит бурная реакция. Часть нафталидама переходит в желто-коричневый смолистый продукт. Образующаяся при этом соляная кислота соединяется с неразложившимся нафталидамом, и продукт возгоняется на верхних стенках сосуда.

Если пропускать хлор через водный раствор солянокислого нафталидама, то раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет и выделяется бурая смола. При свободном испарении ставшего сильнокислым раствора

из него выпадает золотисто-желтое соединение в виде длинных тонких игл. Образования хлористого аммония при действии хлора на нафталидам не отмечалось.

Если насытить спиртовый раствор очищенного перегонкой нитробензида[10] аммиаком и пропустить затем через жидкость сероводород, то в ней сперва осаждаются кристаллы серы, а после долгого стояния и охлаждения до 0° вся жидкость застывает почти целиком в массу мелких желтых игл, с острым едким вкусом, легко растворимых в винном спирте и воде. Если оставить жидкость с осадком в покое в течение суток, затем вскипятить, слить с выпавшей серы и перегнать при соблюдении условий, указанных при приготовлении нафталидама, то в конце концов из нее выпадает желтое тяжелое масло с приятным, напоминающим бензин[11], запахом. Это масло отделяют от находящейся над ним жидкости и перегоняют отдельно. Полученный отгон представляет собой маслянистую жидкость; она желтого цвета, тяжелее воды и нерастворима в ней; смешивается со спиртом и эфиром во всех отношениях; перегоняется без разложения приблизительно при 200° С. При соприкосновении с влажным воздухом постепенно, а от крепкой азотной кислоты моментально краснеет; имеет острый вкус и своеобразный запах; соединяется со всеми водородными и кислородными кислотами (образующиеся при этом соединения по большей части кристалличны и способны к обменному разложению); при этом соединения с кислородными кислотами содержат один эквивалент воды, а с водородными кислотами — безводны. С хлорной платиной маслянистое вещество образует коричнево-желтый порошок, трудно растворимый в спирте и воде. С хлорной ртутью можно также получить кристаллическое соединение. Таким образом, это масло представляет новое органическое основание; я назвал его, в соответствии с его составом и по аналогии с нафталидамом, бензидамом.

0,282 *г* тщательно очищенного тела дали при сожжении с окисью меди 0,1964 воды и 0,7976 углекислоты; это соответствует 7,73% водорода и 77,11% углерода.

0,321 *г* бензидама, также при сожжении с окисью меди, дали 0,2389 воды и 0,909 углекислоты, следовательно, в 100: 7,50% водорода и 77,23% углерода.

0,310 *г* бензидама дали при сожжении по методу Вилля и Варентраппа 0,725 платинохлористоводородного аммиака, это соответствует 46,03 азота, следовательно, в 100: 14,84% азота.

Если принять простейшее соотношение для числа атомов, то состав основания выразится следующей формулой[12]:

		Вычислено	Найдено I	II	III
C_{12}	900,00	77,41	77,11	77,23	—
H_{14}	87,50	7,36	7,73	7,50	—
N_2	177,04	15,23	—	—	14,84
	1164,54	100,00			

Следовательно, бензидам — бескислородное основание. Его сернокислая соль, образующаяся в виде белой мягкой массы при смешении кон-

центрированного алкогольного раствора бензидама с крепкой серной кислотой, выпадает из спиртового раствора в виде тонких белых блестящих листочков. По внешнему виду эти листочки очень похожи на кристаллы сернокислого нафталидама. Они легко растворимы в винном спирте и воде, имеют острый горьковатый вкус и пахнут так же, как свободное основание; на воздухе, особенно в сыром виде, розовеют; разлагаются при сухой перегонке; при нагревании на воздухе на платиновом шпателе сгорают красноватым коптящим пламенем и оставляют много угля.

0,325 ⟨*г*⟩ этой соли дали при сожжении с окисью меди 0,1728 воды и 0,5984 углекислоты, что соответствует в 100: 5,90% водорода и 50,21% углерода.

0,501 соли дали 0,4226 сернокислого барита; следовательно, соль содержит 28,99% серной кислоты.

Отсюда можно вычислить формулу:

		Вычислено	Найдено
C_{12}	900,00	50,61	50,21
H_{16}	100,00	5,62	5,90
N_2	177,04	—	—
SO_3	501,16	28,18	28,99
O	100,00		
	1778,20		

Соль, следовательно, состоит из одного эквивалента основания, одного эквивалента серной кислоты и одного эквивалента воды [13].

Солянокислое соединение кристаллизуется из спиртового раствора в виде красивых белых блестящих листочков; оно легко возгоняется и может быть получено совершенно чистым тем же способом, как и солянокислый нафталидам. После возгонки соль образует белый рыхлый порошок из ясно образованных маленьких игл; вкус солено-горький и острее, чем у сернокислой соли; возгоняется без изменений, соль легко растворима в воде и спирте.

0,3029 ⟨*г*⟩ дали 0,1745 воды и 0,6100 углекислоты, что соответствует 6,42% водорода и 55,08% углерода.

0,413 *г* соли дали 0,445 хлористого серебра; соль содержит, таким образом, 26,58% хлора.

Эти анализы соответствуют формуле [14]:

		Вычислено	Найдено
C_{12}	900,00	55,56	55,08
H_{16}	100,00	6,17	6,42
N_2	177,04	—	—
Cl_2	442,65	27,32	26,58
	1619,69		

Желто-коричневое соединение бензидама с хлорной платиной было тщательно промыто спиртом с эфиром, высушено при 100° и анализировано.

0,3475 *г* соединения оставили после тщательного прокаливания 0,1127 платины; атомный вес бензидама, определенный отсюда, равен 1228,83; формула $C_{12}H_{14}N_2$ дает 1164,54.

0,3942 *г* соединения дали после прокаливания 0,1284 платины, откуда был вычислен атомный вес 1212,1.

Прочие соединения нафталина с азотноватой кислотой дают также своеобразные органические основания. Так, например, нитронафталеза дает основание, кристаллизующееся в мелких красных иглах и образующее с соляной кислотой соль в виде белых чешуек. Об этих основаниях, так же как и о продуктах воздействия сероводорода на разные другие вещества, я буду говорить в другой статье [15].

Здесь я закончу описанием нового соединения хлора с нафталином. Если обработать хлорнафталазу крепкой серной кислотой при температуре около 140°, то на поверхности окрасившейся в коричневатый цвет жидкости выделяется прозрачное маслянистое вещество, которое при охлаждении застывает в твердую восковидную массу. Бурая жидкость содержит своеобразную кислоту, в состав которой входят сера и хлор (?); с барием она дает труднорастворимую кристаллическую соль*. Воскообразное вещество нерастворимо в воде, легко растворимо в винном спирте, выпадает из спиртового раствора в виде длинных с шелковистым блеском гибких игл, которые можно лепить, как воск; они не имеют ни вкуса, ни запаха, плавятся при 74°, закипают при 200° и перегоняются без разложения. Водный раствор едкого кали на них не действует, спиртовый раствор кали их растворяет, но они выкристаллизовываются из него без изменения.

0,3288 *г* тела дали 0,0683 *г* воды и 0,632 углекислоты, что соответствует 2,30% водорода и 52,42% углекислоты.

0,353 *г* дали 0,0768 воды и 0,6833 углекислоты, следовательно, тело содержит в 100: 2,43% H и 52,79% C.

0,407 *г* дали 0,728 *г* хлористого серебра, что соответствует 44,12% хлора.

Отсюда можно вычислить формулу [16]:

		Вычислено	Найдено	
C_{20}	1500,00	51,89	51,42	52,79
H_{10}	62,50	2,16	2,30	2,43
Cl_6	1327,95	45,96	44,12	44,12

По номенклатуре Лорана, это тело следует называть хлорнафтализой [17].

* Свойства и состав этой кислоты, а также продукты воздействия серной кислоты на хлорнафталазу я собираюсь описать в одной из ближайших статей.

6

О ПРОДУКТАХ ДЕЙСТВИЯ СЕРНИСТОГО АММОНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕЛА И О СОЧЕТАННЫХ КИСЛОТАХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА С НАФТАЛИНОМ[1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1845, t. 3, col. 129—138]

Нитронафталеза довольно легко растворяется в насыщенном аммиаком спирте, образуя темную коричнево-красную жидкость: при обработке сероводородом красный цвет постепенно исчезает и при полном насыщении становится зеленовато-коричнево-желтым. Если эту жидкость нагреть до кипения, то из нее выпадает относительно большое количество серы в форме порошка. Поэтому при перегонке следует соблюдать предосторожности, указанные при получении нафталидама.

Как только прекратится выделение серы, прибавляют воды и дают хорошенько вскипеть, быстро фильтруют горячий раствор через бумагу, и дают охладиться; выпадает значительное количество длинных, тонких, блестящих игл медно-красного цвета. В реторте остается темно-коричневая, почти черная, смолистая, вязкая при нагревании масса. Ее вываривают несколько раз с чистой водой, пока в охлажденной жидкости не перестанут выделяться кристаллы.

Все, что выкристаллизовалось, отделяют от воды фильтрованием и снова растворяют в воде; раствор в случае надобности фильтруют и дают остыть в хорошо закрытом сосуде. При этом вещество выпадает совершенно чистым. Игольчатые кристаллы имеют почти металлический блеск, цвет их желтый с медно-красным оттенком. Они трудно растворимы в воде, но легко в алкоголе и эфире. Водный раствор слабо окрашен в красновато-коричневый цвет, спиртовый и эфирный гораздо темнее. Все растворы, особенно спиртовый, быстро изменяются на воздухе, они мутнеют и приобретают коричневый цвет, при упаривании из них выпадает лишь немного темно-коричневых кристаллов, при стоянии на дне образуется бурый осадок.

В сухом состоянии это вещество хорошо сохраняется даже на воздухе; при 100° С оно не изменяется, при 160° С плавится в желто-коричневую жидкость и немного возгоняется. При нагревании выше 200° С жидкость кипит, причем часть ее перегоняется, а остаток разлагается. В реторте остается много угля. На шейке реторты возгоняется небольшое количество кристаллов. Как возгон, так и перегнавшаяся часть тела коричневого цвета и загрязнены продуктами разложения. При нагревании на платиновом шпателе оно горит желтым коптящим пламенем и распространяет нафталиноподобный запах, который нельзя назвать неприятным.

Это тело является новым органическим основанием, которое по своему составу и способу получения следовало бы назвать семинафталида-

мом[2]. Облитое в сухом виде крепкой серной кислотой, оно дает темный фиолетово-красный раствор, который месяцами сохраняется без изменений, но при добавлении воды этот раствор быстро застывает в красновато-белую кристаллическую массу. Спиртовый раствор семинафталидама обесцвечивается всеми водными кислотами: в случае концентрированного раствора с серной, фосфорной, а также соляной кислотами образуется мягкая кристаллическая магма, состоящая из микроскопических белых игл или листочков. Из водного раствора такой магмы аммиак осаждает снова красные игольчатые кристаллы неизмененного семинафталидама. С крепкой азотной кислотой семинафталидам превращается в фиолетово-красный порошок, при этом, по-видимому, образуется то же соединение, что и в растворах на воздухе. С разбавленной азотной кислотой я также не смог выделить никакого соединения. При обработке солянокислого семинафталидама хлором в водном растворе образуется красно-коричневый порошок, который почти нерастворим в воде и растворим в винном спирте. С последним он образует темный карминно-красный раствор, из которого при охлаждении выпадает обратно в неизмененном виде. Хлорноватокислый калий превращает семинафталидам в подобный же порошок, несколько более светлого цвета.

Возможно лучше очищенный и высушенный в сухом воздухе при 100° С семинафталидам был подвергнут анализу.

0,300 ⟨*г*⟩ вещества при сожжении с хромовокислой окисью свинца дали 0,833 углекислоты и 0,171 воды, следовательно, в 100: 75,72% углерода и 6,33% водорода.

0,305 дали 0,844 углекислоты и 0,173 воды, следовательно, 75,47% углерода и 6,30% водорода.

0,535 по методу В⟨илля⟩ и В⟨арентраппа⟩ дали 1,517 платинохлористоводородного аммиака, соответствующего 0,0963 азота, следовательно, тело содержит 18,00% азота.

Лучше всего с найденными величинами согласуется простейшая формула[3] $C_{10}H_{10}N_2$, так как

		Вычислено	Найдено	
C_{10}	750,00	75,79	75,72	75,47
H_{10}	62,50	6,31	6,33	6,30
N_2	177,04	17,90	18,00	18,00
	989,54	100,00	100,05	99,77

Достаточно чистую для анализа сернокислую соль основания получают следующим образом: в концентрированный холодный раствор семинафталидама в винном спирте прибавляют раствор водной, не очень разбавленной серной кислоты так, чтобы осталось еще немного свободного основания, что легко узнать по цвету раствора. Образовавшийся белый осадок переносят на фильтр и промывают холодным винным спиртом, пока последний не станет стекать почти бесцветным. Осадок отжимают между фильтровальной бумагой и сушат сперва под колоколом воздушного насоса над серной кислотой, а затем в токе сухого воздуха при 100° С; при сильном нагревании соль окрашивается в красный цвет

и разлагается. Сухая соль представляет белый матовый порошок; в этом состоянии она не изменяется на воздухе; соль с трудом растворяется в воде и винном спирте, причем частично разлагается. Из кипящего раствора при охлаждении выделяются коричневатые листочки.

0,430 ⟨г⟩ соли дали 0,388 сернокислого барита, следовательно, соль содержит 31,00% серной кислоты.

0,451 при анализе с хромовокислой окисью свинца дали 0,779 углекислоты и 0,195 воды, что соответствует в 100: 47,09% углерода и 4,80% водорода.

Следовательно, состав соли[4] следующий:

		Вычислено	Найдено
C_{10}	750,00	46,78	47,09
H_{12}	75,00	4,67	4,80
N_2	177,04 }	—	—
O	100,00 }		
SO_3	501,16	31,26	31,00
	1603,20		

Она содержит, как и все кислородные соли органических соединений, один эквивалент воды.

Фосфорнокислая соль, полученная смешением спиртового раствора основания с водным раствором фосфорной кислоты, образует белые блестящие кристаллические чешуйки. Она устойчивее, чем сернокислая соль, трудно растворима в воде и винном спирте и выпадает из этих растворов почти без изменений.

Виннокаменная соль, полученная тем же способом, выпадает в виде тонких игл, которые группируются радиально около отдельных точек. Иглы белые, довольно легко растворимы в воде и винном спирте, труднее — в эфире. В растворе соль легко разлагается, в сухом состоянии изменяется не так легко.

Щавелевокислая соль — белый кристаллический порошок, трудно растворимый в воде, еще труднее — в винном спирте и эфире. Из охлажденного горячего раствора выпадают белые блестящие листочки.

Чтобы приготовить чистую солянокислую соль, прибавляют в холодный концентрированный раствор семинафталидама в винном спирте довольно крепкую соляную кислоту по каплям, охлаждая при этом жидкость так, чтобы она не разогревалась. Смесь застывает в густую белую кашу из серебристых листочков. Ее переносят на фильтр, промывают небольшим количеством спирта, отжимают фильтровальной бумагой и сушат сперва в безвоздушном пространстве над серной кислотой и негашеной известью, а затем, после хорошего измельчения, в токе сухого воздуха при 100° С. Полученная соль имеет вид белого кристаллического порошка, трудно растворимого в воде и винном спирте. Растворы на воздухе окрашиваются в коричневый цвет. Соединение легко изменяется во влажном состоянии, но хорошо хранится в сухом виде. Оно не возгоняется и при нагревании разлагается.

0,248 ⟨г⟩ соли дали 0,469 углекислоты и 0,115 воды, следовательно, 51,57% углерода и 5,14% водорода.

0,294 дали 0,561 углекислоты и 0,140 воды, следовательно, 52,04% углерода и 5,28% водорода.

0,325 после прокаливания с чистой известью дали 0,402 хлористого серебра; это соответствует 30,51% хлора.

По данным анализа, состав этой соли[5] можно выразить следующей формулой:

		Вычислено	Найдено	
C_{10}	750,00	51,91	51,57	52,04
H_{12}	75,00	5,19	5,14	5,28
N_2	177,04	—	—	—
Cl_2	442,65	30,63	30,51	30,51
	1444,69			

Для проверки атомного веса основания была получена и проанализирована ее платиновая соль. Эта соль имеет вид желто-коричневого порошка и труднорастворима.

0,327 хорошо высушенного соединения оставляют после прокаливания 0,113 платины. Это дает атомный вес основания 995,00. Он, следовательно, еще на 2 эквивалента водорода легче, чем атомный вес никотина.

С хлорной ртутью солянокислая соль дает легкорастворимое соединение, которое кристаллизуется в виде белых серебристых довольно крупных листочков.

Вероятно, семинафталидам не может дать соединения с синильной кислотой: в водном растворе синильной кислоты он растворяется не легче, чем в чистой воде; из спиртового раствора, смешанного с крепкой синильной кислотой, он выпадает без изменений. Однако водная серносинильная кислота[6] легко и в значительном количестве растворяет семинафталидам, особенно при нагревании. В охлажденном растворе образуются белые блестящие листочки серносинильнокислой соли.

Если принять, что состав нитронафталезы выражается формулой $C_{20}H_{12}N_4O_8$, то при образовании описанного основания атомный вес этого тела уменьшается вдвое[7], так как вместо $C_{20}H_{20}N_4$ получается $C_{10}H_{10}N_2$.

Нитронафталеза очень трудно и в небольшом количестве растворяется в насыщенном аммиаком винном спирте, образуя розоватый раствор. При насыщении сернистым водородом цвет переходит в желтовато-красно-коричневый, причем значительное количество взятой в избытке нитронафталезы переходит в раствор. Этот раствор при нагревании делается чисто-зеленым, однако при этом не выпадает серы. Если отогнать жидкость почти досуха и обработать остаток кипящей водой, то вода окрашивается в коричнево-красный цвет и выделяет после охлаждения красно-коричневый порошок, который, по-видимому, не обладает основными свойствами.

После исследования действия сернистого аммония на нитронафталезу интересно было выяснить, как ведут себя другие вещества по отноше-

нию к этому реагенту. В настоящее время я могу сделать по этому поводу лишь предварительное сообщение.

Если спиртовый раствор бинитробензида[8] обработать сернистым аммонием и отогнать жидкость, то одновременно с выделением большого количества серы образуется смолистое желто-коричневое вещество. Оно, по-видимому, совершенно нерастворимо в воде, с трудом и в небольшом количестве растворяется в винном спирте и эфире, образуя желтый раствор; на воздухе растворы быстро изменяются, темнеют и выделяют зеленоватый порошок. Из кипящих защищенных от воздуха спиртовых или эфирных растворов тело при охлаждении выделяется в виде желтых хлопьев; последние при соприкосновении с воздухом, особенно в сыром виде, быстро зеленеют; в кипящей воде они сплавляются в вязкую буроватую жидкость. Это тело, которое я предлагаю назвать семибензидамом[9], ведет себя, как основание: оно дает с серной и соляной кислотами соединения, почти нерастворимые в воде, винном спирте и эфире. Эти соединения трудно получить в чистом виде вследствие их неустойчивости и трудной растворимости семибензидама. Если взять холодный спиртовый или эфирный раствор этого соединения, то в них почти ничего не содержится: если же взять горячий раствор и добавить немного кислоты, то вместе с этим соединением выпадает также немного семибензидама. Наконец, если добавить кислоты больше, чем требуется для получения соединения, то образуется зеленоватый осадок, в котором часть тела содержится уже в измененном виде.

Семибензидам и его солянокислое соединение были подвергнуты анализу: отношение углерода к водороду в нескольких анализах оказалось одинаковым, а именно $C_6:H_8$ в семибензидаме и $C_6:H_{10}$ в солянокислом соединении, но всегда в последнем получалось на 1—1,5% меньше углерода, чем требуется по формуле $C_6H_{10}N_2Cl_2$. Я не смог произвести определения азота из-за недостатка вещества, и мне пришлось отложить более точное исследование бензидама. Предварительные опыты указывают на вероятность того, что и нитробензен[10] способен давать основание. Различные органические кислоты, особенно сочетанные с азотной кислотой[11], изменяются при воздействии сернистого аммония, некоторые не содержащие азот индифферентные тела превращаются при обработке этим реактивом в различные соединения; так, например, из бензила получаются два или три различных тела. До сих пор в чистом, годном для анализа виде получено лишь одно из них. Оно нерастворимо в воде, легко растворимо в винном спирте и эфире и выкристаллизовывается из этих растворов в форме выпукло-вогнутых линз белого цвета. Отдельные кристаллы срастаются в винтообразные друзы. При нагревании до 47° С оно плавится в бесцветную жидкость, которую можно перегонять без разложения; при 42° С она опять застывает в кристаллическую массу. Тело имеет запах горьких миндалей и сладковатый острый вкус. В концентрированной серной кислоте оно легко растворимо и осаждается обратно водой. Из винного спирта, содержащего соляную кислоту, оно выделяется в виде плоских тонких игл, но без изменения в составе. В крепкой азотной кислоте легко растворимо с образованием красного раствора. При

кипячении этого раствора оно переходит в желтое смолистое вещество, которое частично осаждается из раствора водой. Водный раствор едкого кали на него не действует; в спиртовом растворе едкого кали растворяется и, по-видимому, мало изменяется даже при кипячении и упаривании раствора почти досуха. Газообразный хлор на расплавленное тело действует также с трудом. При сплавлении с едким кали кристаллы не выделяли аммиака, таким образом, они не содержат азота. Анализу было подвергнуто совершенно белое, дважды перекристаллизованное из эфира тело.

0,2339 ⟨г⟩ при сожжении с окисью меди дали 0,7355 углекислоты и 0,132 воды, следовательно, тело содержит 85,75% углерода и 6,27% водорода.

Формула $C_{14}H_{12}O$ требует 85,71% углерода и 6,12% водорода и выражает, следовательно, состав тела [12].

Легко представить себе путь, по которому идет образование этого вещества из бензила.

В заключение я опишу еще две сочетанные кислоты, принадлежащие к ряду нафталина. Можно назвать их хлорнафталаз- и хлорнафталезсерноватыми кислотами [13]; они образуются при действии серной кислоты на соответствующие соединения нафталина с хлором.

Если слить два объема английской серной кислоты с одним объемом очищенной хлорнафтализы* и нагреть при постоянном помешивании четверть часа на масляной бане при 140° С, то происходит соединение и образуется прозрачная коричневая жидкость, не изменяющаяся при охлаждении, но застывающая от прибавления нескольких капель воды в маслообразную белую, вероятно, некристаллическую массу. Эту массу наносят на пористый кирпич, который всасывает большую часть избытка серной кислоты. Полученная кислота легко растворима в воде и в спирте; при нагревании она сперва сплавляется в коричневую жидкость, затем появляется запах, напоминающий нафталин, и кислота разлагается; вкус у нее кисло-горький, вяжущий. С баритом дает труднорастворимую, кристаллизующуюся в виде мелких игл матово-белую соль; последняя после тщательной очистки была высушена при 150° С и подвергнута анализу.

0,514 ⟨г⟩ соли дали 0,201 сернокислого барита, следовательно, она содержит 25.66% барита.

0,5085 при определении серы дали 0,380 сернокислого барита, следовательно, 10,31% серы.

0,560 дали 0,254 хлористого серебра, следовательно, 11,18% хлора.

0,754 дали 1,072 углекислоты и 0,145 воды, следовательно, 38,77% углерода и 2,13% водорода.

---

* В одной предыдущей статье (Bull., t. X, N 18) [14] я указывал, что при действии серной кислоты на хлорнафталазу выделяется хлорнафтализа. Позднее я установил, что это не всегда имеет место и что, очевидно, взятая мной в первых опытах хлорнафталаза не была чиста и содержала примесь хлорнафтализы в готовом виде.

Согласно этим анализам, формула соли:

		Вычислено	Найдено
C_{20}	1500,00	38,69	38,77
H_{12}	75,00	1,93	2,13
Cl_2	442,65	11,41	11,18
S_2	402,33	10,37	10,31
O_5	500,00	—	—
BaO	956,88	25,68	25,66

Калийная соль — белый, матовый, трудно растворимый в воде и в спирте порошок.

0,566 ⟨*г*⟩ соли дали 0,175 сернокислого кали, следовательно, 16,71% кали.

Формула [15] $C_{20}H_{12}Cl_2S_2O_5+KO$ требует 16,80% кали.

Аммонийная соль — некристаллическая белая легкорастворимая масса; растворы солей закиси железа и окиси серебра дают с растворами этой соли белые хлопьевидные растворимые осадки; серебряная соль разлагается уже при 100° С. Соль окиси меди имеет голубоватый цвет, легкорастворима; свинцовая соль — белый, почти нерастворимый порошок.

Хлорнафталеза соединяется с серной кислотой в тех же условиях, что и хлорнафталаза, в белую, легко растворимую в воде кислоту; она имеет вид масла, только немного тверже предыдущей кислоты; с баритом и кали дает труднорастворимые белые серебристые игольчатые кристаллы. Аммонийная соль очень легко растворима; серебряная соль труднее растворима, кристаллизуется в белых блестящих листочках.

0,306 *г* высушенной при 150° С баритовой соли дали 0,103 сернокислого барита, что соответствует 22,07% барита.

0,345 дали 0,240 сернокислого барита, следовательно, 9,59% серы.

0,362 дали 0,302 хлористого серебра, следовательно, 20,57% хлора.

0,385 дали 0,491 углекислоты и 0,0525 воды, следовательно, соль содержит 34,77% углерода и 1,51% водорода.

0,3947 дали 0,5055 углекислоты и 0,0531 воды, это соответствует 34,92% углерода и 1,49% водорода.

Таким образом, формула анализируемой баритовой соли [16] $C_{20}H_{10}Cl_4S_2O_5+$ $+BaO$, так как:

		Вычислено	Найдено	
C_{20}	1500,00	34,82	34,77	34,92
H_{10}	62,50	1,45	1,51	1,49
Cl_4	885,30	20,55	20,57	—
S_2	402,33	9,34	9,59	—
O_5	500,00	—	—	—
BaO	956,88	22,21	22,07	—
	4307,01			

0,554 ⟨г⟩ высушенной при 120° С калийной соли дали 0,151 сернокислого кали, следовательно, 14,75% кали.

По формуле $C_{20}H_{10}Cl_4S_2O_5$+KO требуется 14,97% кали.

0,460 высушенной при 100° С серебряной соли дали 0,170 хлористого серебра; следовательно, соль содержит 29,89% окиси серебра.

Формула $C_{20}H_{10}Cl_4S_2O_5$+AgO требует 30,23% окиси серебра.

Опыты по действию хлора на нафталинсерноватую кислоту [17] до сих пор еще не привели к определенным результатам.

7

ОБ АЗОБЕНЗИДЕ И НИТРОБЕНЗИНОВОЙ КИСЛОТЕ [1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1846, t. 4, col. 273—286]

После того как выяснилось, что некоторые индифферентные соединения углеводородов с азотноватой кислотой [2] образуют при действии сероводорода или сернистосерного аммония органические основания, получающиеся по правилу, которое может быть выражено формулой [3]: $C_xH_yN_4O_8$ дает $C_xH_yN_4H_4$, представляло интерес изучить действие этих же реагентов на группу органических азотюров $C_xH_yN_2$. Первым из этих тел был исследован открытый Митчерлихом азобензид.

Чистый азобензид легко растворяется в насыщенном аммиаком алкоголе, образуя померанцево-красную жидкость; при насыщении сероводородом последняя постепенно обесцвечивается, становится светло-желтой и выделяет при охлаждении большое количество белых листовидных кристаллов [4], которые растворяются при новом нагревании раствора, окрашивая его в темно-коричневый, почти черный цвет. При кипячении выделяется значительное количество серы в виде порошка, коричневая окраска при этом исчезает и переходит в красновато-желтую. Кипящую жидкость сливают с осадка серы и охлаждают; при этом образуются желтоватые с серебристым блеском кристаллы в виде тонких игл, соединенных наподобие перьев. Жидкость над кристаллами окрашена в померанцево-красный цвет.

Со временем кристаллы становятся интенсивно-темными, даже при хранении в герметически закрытых сосудах. Под лупой можно различить мелкие оранжевые кристаллические иглы и небольшое количество желтых матовых зернышек. Чтобы очистить желтое тело, его растворяют в кипящем винном спирте и добавляют затем разбавленной серной кислоты, пока не кончится образование осадка. Полученный белый порошковидный осадок, почти нерастворимый в воде и винном спирте, хорошо промывают алкоголем до получения почти бесцветной промывной жидкости и растворяют белый шелковистый порошок в разбавленном кипящем аммиаке. При охлаждении отфильтрованной жидкости из нее вы-

падают ослепительно белые с серебристым блеском чешуйки. Их отделяют от жидкости и сушат в разреженном пространстве над серной кислотой.

Тело после этого совершенно чисто; при хранении оно не изменяется даже на воздухе; в холодной воде почти нерастворимо, в горячей — растворяется в значительном количестве, так что при охлаждении такой раствор застывает в твердую кашу. В спирте оно легко растворимо, в эфире еще легче. Тело не имеет запаха; растворы обладают очень сильным едким, щиплющим, как перец, и горькощелочным вкусом. При 100° С оно не изменяется, но утрачивает частично свой блеск. При 108° С плавится и при 112° застывает в белую с коричневым оттенком кристаллическую массу. При дальнейшем нагревании масса темнеет, начинает кипеть, причем частично разлагается, а частично перегоняется в виде жидкости, окрашенной продуктами разложения в бурый цвет; в реторте остается уголь.

Это вещество — новое органическое основание, которое и предлагаю назвать бензидин; с кислотами оно дает белые, хорошо кристаллизующиеся, совершенно устойчивые соли, которые разлагаются аммиаком и другими щелочами, а также углекислыми солями последних с выделением свободного основания.

Тщательно очищенный перекристаллизацией из водного раствора и высушенный при 100° С в струе сухого воздуха, обезвоженный бензидин был подвергнут анализу.

0,304 *г* при сожжении с окисью меди дали 0,8675 углекислоты и 0,1806 воды, т. е. 77,79% углерода и 6,60% водорода.

0,308 *г* при сожжении с окисью меди с добавкой в задний конец трубки бертолетовой соли дали 0,8817 углекислоты и 0,1860 воды; следовательно, 78,07% углерода и 6,70% водорода.

0,3234 *г* при сожжении с хромокислой окисью свинца и бертолетовой солью дали 0,9273 углекислоты и 0,1950 воды, т. е. 78,20% углерода и 6,69% водорода.

0,343 *г* при анализе по методу Либиха дали 40 куб. см. азота при 0° С и $0{,}76^m$, следовательно, 14,78% азота.

0,401 *г* по методу Вилля и Варентраппа дали 0,9345 платинохлористоводородного аммониака, следовательно, 14,79% азота.

Простейшая формула, отвечающая этим анализам, $C_{12}H_{12}N_2$, так как имеем:

		Вычислено	Найдено		
C_{12}	900,00	78,12	77,79	78,07	78,20
H_{12}	75,00	6,51	6,60	6,70	6,69
N_2	177,04	15,37		14,78	14,79
	1152,04	100,00			

Сернокислая соль бензидина почти нерастворима в кипящей воде и винном спирте, так что следы основания в холодном водном растворе могут быть обнаружены при помощи серной кислоты. Если раствор основания или его солей не очень разбавлен, то при добавлении серной кислоты об-

разуется порошкообразный неблестящий осадок; если же раствор сильно разбавлен, то осадок получается с серебристым блеском и состоит из мельчайших чешуек. Концентрированная серная кислота растворяет высушенное основание на холоду или при слабом нагревании с желтоватой окраской; при охлаждении раствор остается жидким и застывает при добавлении воды в белую кашеобразную массу. Если же добавить в раствор очень мало воды или же взять для растворения основания серную кислоту, в которой содержится больше воды, чем нужно для образования ее гидрата, то раствор лишь при нагревании остается жидким, а при охлаждении застывает в желтоватую кристаллическую массу. Последняя при добавлении большого количества воды переходит в обычную сернокислую соль и распадается в белый порошок.

0,513 *г* высушенной при 100° С соли дали 0,425 сернокислого барита, следовательно, 28,47% серной кислоты.

0,452 *г* при сожжении с окисью меди и бертолетовой солью дали 0,8394 углекислоты и 0,2038 воды; следовательно, 50,64% углерода и 5,00% водорода.

Согласно этим анализам, соль имеет формулу[5] $C_{12}H_{14}N_2SO_3O = C_{12}H_{12}N_2+SO_3+H_2O$.

		Вычислено	Найдено
C_{12}	900,00	50,97	50,64
H_{14}	87,50	4,95	5,00
N_2	177,04	—	—
SO_3	501,16	28,38	28,47
O	100,00		
	1765,70		

С обыкновенной фосфорной кислотой основание дает белую соль, которая почти так же трудно растворима, как сернокислая. В разбавленных водных растворах основания при добавлении фосфорной кислоты образуются мелкие серебристые чешуйки; из концентрированных выпадает порошок, который мало похож на кристаллический.

Солянокислая соль бензидина легко растворима в воде, еще легче растворима в алкоголе и почти нерастворима в эфире. Из водных и алкогольных растворов она кристаллизуется в виде белых с серебристым блеском тонких ромбических листочков, которые не изменяются в сухом и даже во влажном состоянии; при соприкосновении с эфиром, особенно на воздухе или в присутствии свободной кислоты, соль разлагается: она окрашивается в грязно-зеленый цвет и теряет свою кристаллическую форму. При 100° С она не изменяется.

0,342 *г* соли дали 0,7038 углекислоты и 0,1736 воды, следовательно, 56,12% углерода и 5,64% водорода.

0,510 *г* дали 0,564 хлористого серебра, следовательно, 27,28% хлора.

Состав соли, следовательно, отвечает формуле[6]:

		Вычислено	Найдено
C_{12}	900,00	55,99	56,12
H_{14}	87,50	5,44	5,64
N_2	177,04	—	—
Cl_2	442,65	27,54	27,28
	1607,19		

Хлорная платина дает в водных и спиртовых растворах солянокислой соли желтый блестящий кристаллический осадок; последний трудно растворим в воде, почти нерастворим в спирте и эфире. С водой, не доводя до кипения, его можно нагревать, не вызывая разложения. С алкоголем он быстро, особенно при нагревании, переходит в темно-фиолетовый порошок; в соприкосновении с эфиром изменяется еще скорее. Я проанализировал эту двойную соль платины, чтобы проверить атомный вес основания.

0,333 *г* соли, высушенной в безвоздушном пространстве над серной кислотой, дали 0,110 платины. Следовательно, атомный вес основания 1159,78, что согласуется с вычисленным: 1152,04.

Двойная ртутная соль легко растворима в воде и алкоголе и кристаллизуется в белых блестящих листочках или плоских иглах.

В разбавленной азотной кислоте основание легко растворяется при нагревании, из охлажденного раствора азотнокислая соль выпадает в виде тонких четырехсторонних прямоугольных листочков; эта соль также очень устойчива, не изменяется на воздухе и может быть перекристаллизована из воды. В крепкой азотной кислоте основание растворяется, образуя буро-красный раствор; при нагревании выделяются красные пары азотистой кислоты[7] и раствор светлеет; вода вызывает образование красно-коричневого, хлопьевидного, трудно растворимого в алкоголе осадка; раствор над осадком окрашивается при прибавлении аммиака в кроваво-красный цвет и выделяет при избытке аммиака еще большее количество коричневого осадка.

С щавелевой кислотой основание дает белые, очень мелкие шелковисто-блестящие сросшиеся радиально в шары и звезды иглы; эта соль довольно трудно растворима в воде и спирте, не изменяется на воздухе при обычной температуре и при 100° С.

0,284 *г* соли дали 0,640 углекислоты и 0,138 воды; следовательно, 61,46% углерода и 5,39% водорода.

Формула[8] $C_{14}H_{14}N_2O_4 = C_{12}H_{12}N_2 + C_2O_3 + H_2O$ требует 61,24% углерода и 5,10% водорода.

Виннокислая соль кристаллизуется в довольно больших белых блестящих листочках; внешний вид очень похож на свободное основание, но растворимость в воде значительно выше. Уксуснокислая соль образуется при растворении основания в кипящей уксусной кислоте; она кристаллизуется в тонких плоских иглах или листочках белого блестящего цвета

и легко растворима в воде и винном спирте. Бензойнокислая соль в виде белых, матовых сросшихся, наподобие гребешка, игл гораздо легче растворима в воде, чем основание и бензойная кислота в отдельности.

Основание и его соли в водных или алкогольных растворах разлагаются хлором: раствор иногда окрашивается на время в индигово-синий цвет, затем становится красно-коричневым, мутнеет и выделяет значительное количество некристаллического, почти нерастворимого в воде, но растворимого в спирте красного, как киноварь, порошка [9].

Образование азобензида до сих пор не получило объяснения: может быть, отщепление кислорода от нитробензида при переходе его в азобензид [10] можно приписать дезоксидирующей силе алкоголя в присутствии едкого кали; но этот переход не происходит непосредственно и процесс не столь прост, так как возникновение азобензида сопровождается образованием других продуктов; дело в том, что при перегонке алкогольного раствора нитробензида с едким кали в реторте остается много угля, а в приемнике, кроме азобензида, еще находится неисследованное жидкое вещество, которое представляет собою не что иное, как анилин; я должен заметить, что его нельзя рассматривать как второстепенный продукт реакции, так как по весу его почти столько же, сколько и азобензида.

Чтобы изучить это явление насколько возможно подробнее, я предпринял тщательное исследование продуктов реакции при действии спиртового раствора едкого кали на нитробензид [11]. Это исследование показало, что азобензид не является непосредственным продуктом действия едкого кали на алкогольный раствор нитробензида.

Если растворить 1 объем нитробензида в 8—10 объемах крепкого винного спирта и добавить в раствор приблизительно равное по весу количество сухого, растертого в порошок гидрата едкого кали, то жидкость окрашивается в темный красно-коричневый цвет и разогревается до кипения. Сосуд хорошо встряхивают и нагревают, чтобы поддержать кипение еще несколько минут; после охлаждения на дне сосуда иногда образуется скопление игольчатых желто-коричневых кристаллов; отстоявшуюся после этого жидкость сливают с кристаллов и перегоняют до тех пор, пока она не разделится на два слоя. Сверху находится темно-коричневая маслянистая жидкость; после отделения ее и промывки водой, в которой она нерастворима, она через несколько часов застывает в массу игольчатых кристаллов; нижний слой состоит из водного раствора едкого кали, углекислого кали и коричневой почти нерастворимой в винном спирте соли кали.

Все игольчатые, образовавшиеся из маслянистой жидкости или из раствора нитробензида в спиртовом едком кали кристаллы были отжаты между фильтровальной бумагой и перекристаллизованы из алкоголя. Они все еще были окрашены в желто-коричневый цвет; повторной перекристаллизацией из алкоголя и эфира можно получить совершенно чистые желтые, цвета серы, кристаллы; с меньшей потерей и скорее можно очистить их хлором. Если растворить перекристаллизованное один раз тело в горячем винном спирте и затем пропустить через раствор струю хлора, то коричневая окраска быстро исчезает и цвет переходит в светло-желтый. Из обес-

цвеченного раствора тело выпадает в виде желтых блестящих четырехгранных игл; из эфира при свободном испарении образуются кристаллы до дюйма длины и до половины линии в поперечнике. Три весовые части нитробензида дают около полутора частей совершенно чистого тела.

Кристаллы имеют твердость сахара и легко крошатся; у них нет ни вкуса, ни запаха, они легко растворимы в алкоголе, еще легче в эфире, в воде нерастворимы. Это тело, которое я предлагаю назвать, на основании его состава, азоксибензид, плавится при 36° С в желтую, сильно преломляющую свет жидкость, которая застывает при малейшем охлаждении ниже указанной температуры в желтую жилковато-кристаллическую массу. Соляная кислота, разбавленная серная, едкое кали и водный аммиак не действуют на это тело. Из спиртового раствора кали и из алкоголя, насыщенного аммиаком или хлороводородом, оно также выпадает без изменения. В расплавленном состоянии так же, как и в алкогольном растворе, оно не поддается действию хлора; обыкновенная азотная кислота действует на него слабо даже при кипении, но дымящая легко его растворяет уже при обычной температуре, образуя темно-красную, цвета померанцев, жидкость; раствор вскоре самопроизвольно разогревается, выделяет много красных паров и застывает после охлаждения в мягкую массу из коротких желтых игл. Жидкую часть отфильтровывают через воронку с асбестом, наносят игольчатый осадок для просушки на пористый кирпич и растворяют высушенный осадок в кипящем винном спирте; для растворения необходимо кипятить довольно долго и брать относительно много винного спирта. При охлаждении раствор наполняется очень тонкими, соединенными в пучки, желтыми без блеска кристаллами. Если слитому алкогольному раствору дать свободно испаряться, то из него выпадает характерное тело в виде длинных, довольно толстых четырехгранных призм, легко растворимых в алкоголе и эфире. Оба продукта действия азотной кислоты на азоксибензид больше не изменяются ею: они легко растворимы в дымящей азотной кислоте; их можно даже кипятить с ней, и все же они выпадают из охлажденного раствора со всеми своими свойствами.

В крепкой серной кислоте азоксибензид растворяется при слабом нагревании, образуя темный желто-коричневый раствор; если этот раствор смешать с водой, то из него выпадает немного зеленоватого масла, которое вскоре закристаллизовывается и представляет не что иное, как неизмененный азоксибензид, загрязненный зеленым смолистым телом; водная жидкость содержит особую органическую кислоту, сочетанную с серой определенной степени окисления.

Если нагреть расплавленный азоксибензид до кипения, то он окрашивается в зеленовато-коричневый цвет и выделяет желтые пары, конденсирующиеся в красно-коричневую жидкость, которая в охлажденном приемнике становится похожей на животное масло. Последняя часть перегона кристаллична, в то время как перешедшая вначале остается жидкой; в реторте остается черное углистое объемистое вещество. Жидкую часть маслообразной массы как более летучую повторной осторожной перегонкой можно отделить от твердой. Полученное при этом кристаллическое вещество представляет азобензид; чтобы отделить азобензид от сопровож-

дающей его маслообразной жидкости, его отжимают между листами фильтровальной бумаги и перекристаллизовывают из алкоголя.

Переходящая в начале перегонки жидкость окрашена в красно-коричневый цвет; она еще содержит в растворе азобензид, который очень легко осадить при помощи какой-нибудь разбавленной водой кислоты. А именно, если обработать жидкость достаточным количеством кипящей разведенной серной кислоты, то все быстро растворяется, а находившийся в растворе азобензид плавится и собирается на дне сосуда. Слитый водный раствор имеет светло-желтый цвет и заполняется при охлаждении белым с серебристым блеском листочками; их можно полностью очистить повторной перекристаллизацией из воды. Щелочи разлагают их, и отделяется жидкое тело; при перегонке последнего с едким кали переходит бесцветное масло, которое обладает всеми свойствами чистого анилина. Анализы сернокислого соединения и маслообразной жидкости показали, что оба тела идентичны.

0,301 *г* маслообразного основания дали 0,8502 углекислоты и 0,2032 воды, следовательно, 77,03% углерода и 7,50% водорода.

0,253 *г* дали 0,716 углекислоты и 0,1715 воды, т. е. 77,18% углерода и 7,53% водорода.

0,324 *г* дали 38,34 куб. см азота при 0° и $0{,}76^m$, следовательно, 15,00% азота.

Эти анализы приводят к формуле состава[12] $C_{12}H_{14}N_2$, так как имеем:

		⟨Вычислено⟩	⟨Найдено⟩	
C_{12}	900,00	77,28	77,03	77,18
H_{14}	87,50	7,51	7,50	7,53
N_2	177,04	15,21	15,00	15,00
	1164,54	100,00		

0,5578 *г* сернокислого соединения дали 0,460 сернокислого барита, что соответствует 28,34% серной кислоты.

Формула[13] $C_{12}H_{14}N_2SO_3H_2O$ требует 28,18% серной кислоты.

Состав азоксибензида может быть выражен, согласно приводимым ниже анализам, формулой $C_{12}H_{10}N_2O$.

0,295 *г* высушенного в безвоздушном пространстве над серной кислотой и сожженного с окисью меди и бертолетовой солью азоксибензида дали 0,785 углекислоты и 0,140 воды, т. е. 72,57% углерода и 5,27% водорода.

0,315 *г* тела дали 0,840 углекислоты и 0,148 воды; следовательно, 72,72% углерода и 5,25% водорода.

0,410 *г* дали 44,24 куб. см азота при 0° С и $0{,}76^m$, т. е. 13,99% азота.

Это соответствует:

		Вычислено	Найдено	
C_{12}	900,00	72,60	72,57	72,72
H_{10}	62,50	5,04	5,27	5,25
N_2	177,04	14,28	13,99	13,99
O	100,00	8,08	—	—
	1239,54	100,00		

Согласно формуле, азоксибензид должен был бы образоваться из нитробензида с отнятием от последнего трех эквивалентов кислорода, но я еще не мог решить вопроса, где этот кислород находится, так как мне не удалось найти среди продуктов взаимодействия едкого кали и алкогольного раствора нитробензида какого-нибудь из известных продуктов окисления алкоголя. Два своеобразных тела образуются при этом взаимодействии: одно из них — коричневая, растворимая в алкоголе и нерастворимая в воде кислота, калиевая соль которой относится к этим же растворителям прямо противоположно, другое — индифферентный, темно-коричневый, трудно растворимый в алкоголе и воде порошок. Оба эти вещества никогда не образуются в значительном количестве, и мне не удалось еще приготовить их такой степени чистоты, чтобы их можно было подвергнуть анализу. Однако мне удалось подметить одно обстоятельство, а именно что азобензид не является прямым продуктом действия спиртового раствора едкого кали на нитробензид, но что он образуется одновременно с анилином только при сухой перегонке азоксибензида.

Азобензид легко растворяется даже при обыкновенной температуре в дымящей азотной кислоте; померанцево-желтый раствор вскоре переходит в темный кроваво-красный, разогревается и превращается, с выделением красных паров, в кашу желто-красных игольчатых кристаллов, которые с трудом растворимы в значительном количестве кипящей азотной кислоты. Фильтруют кристаллическую кашу через заткнутую асбестом воронку и высушивают кристаллический осадок на кирпиче. Обработкой крепким алкоголем этот осадок можно разделить на два тела: одно довольно легко растворимо в винном спирте и эфире и выпадает при охлаждении в виде мелких, коротких, соломенно-желтых неблестящих игл, другое растворяется с большим трудом и в малых количествах лишь в кипящем спирте и эфире; при охлаждении раствора оно выпадает в виде мелких ромбических табличек померанцево-желтого цвета с сильным, почти металлическим блеском. Свойства и состав продуктов разложения азобензида и азоксибензида будут описаны в следующей статье [14].

Я перехожу теперь к обсуждению новой азотсодержащей кислоты, которая образуется из нитробензиновокислого аммиака при действии на него сероводорода. Если кипятить алкогольный раствор нитробензиновой кислоты, насыщенной аммиаком и сероводородом, то он сперва принимает темный оливково-зеленый цвет, мутнеет, выделяет большое количество серы и становится опять прозрачным и светлым. Чтобы добиться полного разложения нитробензиновой кислоты, нужно слитую с серы жидкость смешать с перегнанным при кипении и собранным в приемнике алкогольным раствором сернистого аммония, насытить смесь сероводородом и снова подвергнуть отгонке и повторить эту операцию еще два или три раза, пока не перестанет выпадать сера. После этого смешивают оставшийся в реторте алкогольный раствор с водой и кипятят с целью возможно полнее удалить из него алкоголь и сероводород и сконцентрировать раствор до консистенции сиропа. Сконцентрированную жидкость охлаждают и затем пересыщают крепкой уксусной кислотой; она превращается при этом в густую желтоватую кашу; ее фильтруют, отжимают между листами

фильтровальной бумаги и сушат на пористом кирпиче, растворяют в дистиллированной воде, обесцвечивают раствор хорошо промытым кровяным углем, фильтруют горячим и дают охладиться. Выпадают мелкие белые бородавки или шарики, состоящие из радиально расположенных коротких тонких игл.

Это вещество представляет собой азотсодержащую кислоту, которую я, в соответствии с составом, предлагаю предварительно назвать бензаминовой кислотой [15]. Она легко и в большом количестве растворяется в горячей воде и выпадает при охлаждении концентрированного раствора без изменения; в холодной воде растворима труднее, в спирте и эфире растворяется еще легче, чем в горячей воде. Она не имеет запаха, вкус ее интенсивно-сладкий, кисловатый. Все растворы ее со временем, особенно в соприкосновении с воздухом, разлагаются с образованием коричневого смолистого вещества. Обыкновенная азотная кислота мало действует на нее даже при кипении, но дымящая легко растворяет с образованием кроваво-красного раствора; раствор разогревается, выделяет при кипении много красных паров, причем цвет переходит в померанцево-желтый; вода теперь кислоту не осаждает; после нейтрализации аммиаком кислота образует осадки с солями свинца желтого цвета охры, с солями меди — желто-зеленого и с серебряными солями — красно-коричневого. С концентрированной серной кислотой при обыкновенной температуре бензаминовая кислота образует бесцветный раствор, который при нагревании делается светло-желтым, однако при добавлении воды окраска пропадает, и после нейтрализации раствор образует со всеми солями окиси меди малахитово-зеленый нерастворимый в воде осадок. При нагревании на платиновом шпателе или в реторте кислота плавится в прозрачную бесцветную жидкость, вздувается, выделяет белые раздражающие пары, напоминающие своим запахом бензойную кислоту, оставляя объемистый, легко сгорающий уголь; часть неразложившейся соли при этом возгоняется. В водных и алкогольных растворах кислота легко разлагается хлором, превращается в коричневато-черное смолистое вещество, растворимое в алкоголе с образованием темной фиолетово-красной жидкости и нерастворимое в воде. С окисями металлов эта кислота дает труднорастворимые солеобразные соединения.

Бензаминовая кислота дает сильнокислую реакцию, легко соединяется с основаниями и совершенно уничтожает щелочную реакцию последних, вытесняет углекислоту из ее соединений. Соли ее с щелочами и щелочными землями легко растворимы в воде и алкоголе, их не удалось получить в кристаллическом виде. С окисью свинца бензаминовая кислота, по-видимому, образует три различные соли, одна из них имеет вид порошка и почти нерастворима в воде, другая трудно растворима и дает кристаллические иглы, третья еще более растворима и кристаллизуется в блестящих листочках; все три соли белого цвета. С окисью меди кислота дает малахитово-зеленую соль, нерастворимую в воде и алкоголе, но легко растворимую в более сильных кислотах. В растворе бензаминовокислого аммиака серебряные соли образуют белый творожистый осадок, который вскоре переходит в кристаллический порошок. В кипящей воде он окра-

шивается в буро-фиолетовый цвет и изменяется, но не растворяется; при нагревании в сухом состоянии на воздухе порошок чернеет, плавится, затем вспучивается с выделением раздражающего пара и оставляет пористую, похожую на уголь массу, которая легко может быть прокалена с образованием чистого серебра.

Состав бензаминовой кислоты установлен анализом чистой кислоты и ее серебряной соли.

0,286 *г* кислоты, обезвоженной в струе сухого воздуха при 100° С, дали при сожжении с окисью меди 0,640 углекислоты и 0,133 воды, следовательно, 61,02% углерода и 5,12% водорода.

0,302 *г* кислоты дали при сожжении с хромовокислой окисью свинца 0,6755 углекислоты и 0,140 воды, следовательно, 61,09% углерода и 5,14% водорода.

0,343 *г* дали по методу Либиха 27,08 куб. см азота при 0° С и 0,76^{m}, следовательно, 10,01% азота.

Эти анализы приводят к следующей формуле [16]:

		Вычислено	Найдено	
C_{14}	1050,00	61,24	61,02	61,09
H_{14}	87,50	5,10	5,12	5,14
N_2	177,04	10,32	10,01	10,01
O_4	400,00	23,34		
	1714,54	100,00		

Серебряная соль была получена осаждением нейтрального раствора бензаминовокислого аммиака с азотнокислым серебром, высушена в безводном пространстве над серной кислотой и анализирована.

0,439 *г* соли дали 0,5493 углекислоты и 0,1048 воды, следовательно, 34,12% углерода и 2,65% водорода.

0,454 *г* соли дали 0,5693 углекислоты и 0,1040 воды, следовательно, 34,19% углерода и 2,54% водорода.

0,238 *г* после сожжения оставили 0,1048 серебра, следовательно, 44,03% серебра.

0,423 *г* дали 0,187, следовательно, 44,20% серебра.

0,543 *г* дали 0,2395, следовательно, 44,10% серебра.

Состав соли можно, следовательно, выразить формулой $C_{14}H_{12}N_2O_4Ag$, так как имеем:

		Вычислено	Найдено		
C_{14}	1050,00	34,38	34,12		34,19
H_{12}	75,00	2,45	2,65		2,54
N_2	177,04	—	—		—
O_4	400,00	—	—		—
Ag	1351,60	44,26	44,10	44,20	44,03
	3053,64				

Из этих анализов следует, что бензаминовая кислота имеет тот же состав, что и антраниловая, но нельзя считать оба тела идентичными, так

как до сих пор не удалось найти анилин в продуктах перегонки бензаминовой кислоты.

Что касается образования бензаминовой кислоты[17], то можно представить себе два различных пути: если выразить, вместе с Мульдером, состав нитробензиновой кислоты рациональной формулой $C_{14}H_8O_4+N_2O_3+$ $+H_2O$, то в нашей водной кислоте оказывается тот же радикал $C_{14}H_8O_4$ в соединении с аммиаком. Надо, следовательно, принять, что при переходе нитробензиновой кислоты в бензаминовую эквивалент воды отщепляет один эквивалент азотистой кислоты. Если же принять для нитробензиновой кислоты формулу $C_{14}H_8O_3+N_2O_4+H_2O$, то для образования из нее бензаминовой достаточно представить себе, что N_2O_4 замещается на N_2H_4 или собственно O_4 на H_4 без выделения воды.

Эмпирическая формула бензаминовой и антраниловой кислот одинакова также с эмпирической формулой щавелевокислого бензидина[18].

РАБОТЫ ПЕТЕРБУРГСКОГО ПЕРИОДА

9

О ДЕЙСТВИИ ЭФИРНОГО ГОРЧИЧНОГО МАСЛА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Academie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1852, t. 10, col. 346—349]

Все искусственно приготовленные летучие органические основания проявляют, что касается химического отношения к другим телам, поразительную аналогию с аммиаком, а именно: они образуют соединения, отвечающие амидам и мочевинам. Мне казалось небезынтересным исследовать отношение органических оснований в общих чертах к эфирному горчичному маслу, так как известно, что аммиак с последним может давать основное соединение [1]. При этих опытах оказалось, что упомянутая аналогия летучих искусственных оснований с аммиаком подтверждается с тем, однако, различием, что возникающие соединения, по-видимому, никогда или очень редко обладают природой основания; по меньшей мере они нейтральны по сравнению с большинством оснований, которые я до сих пор подвергал действию эфирного горчичного масла. Ниже я даю предварительное описание его соединений с нафталидином [2] и анилином.

После приливания горчичного масла к спиртовому раствору нафталидина через некоторое время наблюдается образование белых небольших плоскоигольчатых кристаллов, соединенных пучками в полушария и вскоре образующих в жидкости твердую корку.

Если на одну часть нафталидина взять приблизительно 8 частей 90%-ного винного спирта, то в этой корке оседает бóльшая часть соединения. Из 43 частей нафталидина и 30 частей горчичного масла при первой кристаллизации выкристаллизовывается 51 часть, а при выпаривании оставшейся жидкости до половины ее объема — еще 18 частей. Кристаллы нерастворимы в воде, растворяются в небольшом количестве в холодном и в большем количестве в кипящем крепком винном спирте; в эфире они трудно растворимы; при нагревании до 130° С плавятся в прозрачную бесцветную жидкость, которая при охлаждении застывает в белую зернисто-кристаллическую массу. При осторожной перегонке бóльшая часть тела переходит, без заметного разложения, в маслянистую, бесцветную или слегка желтоватую жидкость, которая при охлаждении лишь после долгого стояния застывает в результате образования зернистых кристаллов. При обработке гидратом окиси свинца это тело отдает свою серу. Образующийся при этом новый продукт легко растворяется в винном спирте; из горячего спиртового раствора выкристаллизовывается тонкозернистое белое, блестящее, как шелк, тело; из оставшегося раствора вода осаждает небольшое количество мягкого, похожего на мазь вещества, еще смешанного с зернистыми кристаллами, но которое растворяется в винном спирте значительно легче, чем эти кристаллы.

Элементарный анализ соединения нафталидин—горчичное масло дает следующие числа:

1) 69,72% C; 6,00% H; 2) 69,60% C; 5,90% H; 3) 12,98% S; 4) 13,02% S,

которые отвечают формуле[3] $C_{28}H_{14}N_2S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$. Вещество, по-видимому, с кислотами не соединяется: из спиртовых растворов, содержащих соляную или серную кислоту, оно выкристаллизовывается без изменения; в концентрированной водной соляной кислоте растворяется даже при нагревании не лучше, чем в чистой воде. В азотной кислоте (1,36 уд. в.) оно растворяется при осторожном подогревании, не давая окраски, но вскоре начинается реакция с бурным выделением красных паров, причем жидкость из бесцветной становится желтой и при добавлении воды из нее выпадает смолистое желтое тело. Если кипятить кислый раствор до исчезновения красных паров, то при добавлении воды образуется оранжево-желтый порошок, который растворяется в винном спирте и азотной кислоте легко, а в кипящей воде труднее, при нагревании на платиновом шпателе плавится в буро-красную жидкость и сгорает со вспышкой, оставляя после себя много угля.

Если прилить к раствору 1 части анилина в примерно 4 частях 90%-ного винного спирта почти эквивалентное количество эфирного горчичного масла, то вскоре начинается их соединение, жидкость значительно разогревается, запах масла становится едва заметным и образуется масса из тонких кристаллических пластинок. Если, однако, взять менее концентрированный раствор анилина, то образуются кристаллы в виде четырех- и шестисторонних плиточек до 4 *мм* длины и $^1/_2$ *мм* толщины. Они совершенно лишены вкуса, запаха и цвета, прозрачны, нерастворимы в воде, но легко растворяются даже в холодном винном спирте и эфире; они плавятся при 95° C в прозрачную бесцветную жидкость, которая при охлаждении застывает в желтоватую кристаллическую массу. Если поднять температуру до закипания жидкости, то появляется запах, поразительно напоминающий запах лука, и жидкость после охлаждения остается долгое время вязкой, но не застывает; при перегонке ее получается маслянистая жидкость с тем же чесночным запахом, которую, однако, никоим образом не удается заставить застыть. При действии гидрата окиси свинца соединение анилина с горчичным маслом отдает серу; при этом возникает легко растворимое в винном спирте соединение, так что слитая с сернистого свинца спиртовая жидкость только после прибавления воды, не вызывающей сколь-нибудь заметного помутнения даже при кипячении, и при охлаждении выделяет длинные с шелковистым блеском иглообразные кристаллы, которые немного растворимы в кипящей воде и при охлаждении выпадают в осадок. Из жидкости, слитой с иглообразных кристаллов, вода осаждает небольшое количество смолистого, вязкого тела, легко растворимого в винном спирте, не способного к кристаллизации и почти нерастворимого в воде.

Элементарный анализ соединения анилин—горчичное масло дал следующие числа:

1) 62,80% C; 6,50% H; 2) 62,83% C; 6,42% H; 3) 16,02% S; 4) 16,30% S,

которые отвечают формуле[4] $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + C_8H_5NS_2$. Это тело, по-видимому, не соединяется с кислотами, но при нагревании легко растворяется в концентрированной водной соляной кислоте; вода, однако, выделяет его из этого раствора неизмененным. Из спиртовых растворов, содержащих соляную или серную кислоту, оно выкристаллизовывается также без изменения. Холодная азотная кислота уд. в. 1,36 на это тело не действует; при осторожном нагревании оно растворяется в ней, причем через короткое время начинается энергичное взаимодействие с выделением красных паров; жидкость становится желтой и при смешивании с водой выделяет желтый смолистый осадок.

Я надеюсь в ряде последующих статей сообщить о свойствах, составе и примечательных продуктах разложения соединений горчичного масла с органическими основаниями различных классов[5]; здесь же я только замечу, что до сих пор при сливании алкогольных растворов и нагревании не удалось получить ни одного соединения горчичного масла с мочевинами или с природными нелетучими органическими алкалоидами, как хинин, цинхонин, морфин и наркотин; сероуглерод также, по-видимому, не действует на эти соединения.

В заключение я позволю себе добавить несколько слов, относящихся к моим прежним работам[6].

Азобензид[7] легко превращается в бензидин, если на его раствор в винном спирте подействовать сернистой кислотой; при этом тотчас выпадает в осадок почти нерастворимая сернокислая соль этого основания.

Азоксибензид легко превращается в бензидин при действии на его спиртовый раствор восстанавливающими средствами.

Мне удалось получить семинафталидин совершенно бесцветным, а именно повторной попеременной кристаллизацией из винного спирта и воды. Длинные иглообразные кристаллы обладают сильным блеском, если они быстро осаждены из винного спирта. Сернокислая соль этого основания в воде растворима труднее, чем сама соль; она кристаллизуется в виде маленьких чешуйчатых кристаллов белого цвета. Анализ дал 38,20% серной кислоты; формула[8]



$$C_{10}H_5N.SHO_4$$

требует 38,28%. Медно-красное окрашивание основания происходит от небольшой примеси другого, буро-красного тела, которое в винном спирте гораздо легче растворимо, чем семинафталидин. Из водного раствора это окрашенное вещество кристаллизуется в совсем маленьких матовых иглах, которые при нагревании в стеклянной трубочке сначала плавятся в красную жидкость, а затем перегоняются при частичном разложении, но не вспыхивают.

10

ОБ АНИСАМИНОВОЙ КИСЛОТЕ

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1854, t. 12, col. 236—240]

Число кислот, которые возникают при действии восстанавливающих веществ на нитрокислоты, еще очень незначительно. Некоторые кислоты, как, например, согласно данным Коппа и Кьоццы *, нитрокоричная кислота, по-видимому, не могут быть превращены в аминокислоты при тех же условиях, что и другие нитрокислоты. Поэтому мне представилось не лишенным интереса исследовать в этом отношении еще некоторые из известных кислот. Свои опыты я начал с нитроанисовой кислоты и сообщаю здесь полученные результаты.

Как известно, Лоран упоминает о двух нитроанисовых кислотах, которые несколько отличаются друг от друга по своим физическим свойствам [2]. Чтобы быть уверенным в природе примененной в моих опытах кислоты, была приготовлена и подвергнута анализу ее серебряная соль. Эта соль оседает при смешении аммиакальной соли нитрокислоты с азотнокислой окисью серебра в форме белого кристаллического, почти нерастворимого в воде порошка, который легко сгорает, оставляя совершенно чистое серебро.

0,852 ⟨г⟩ высушенной при 120° С соли дали 0,303 серебра.

Формула $C_{16}(H_6.NO_4).O_6.Ag$ требует 0,302, следовательно, кислота была чистой и по своему составу соответствует этой формуле [3].

Одну часть этой кислоты заливают 8 частями крепкого, примерно 90%-ного, винного спирта, предварительно насыщенного аммиаком, и эта смесь насыщается сероводородом. При этом значительное количество кислоты оставалось нерастворенным, однако после 12-часового спокойного стояния все растворялось с образованием желтой жидкости. При кипячении этого раствора сернистый аммоний улетучивался, жидкость становилась бурой и в осадок выпадало много серы. Посветлевшая жидкость фильтруется и для удаления винного спирта упаривается, причем иногда добавляется немного воды и помутневший от осевшей серы раствор фильтруется снова. Таким образом я получал водный раствор легкорастворимой аммиакальной соли, из которой связанная с аммиаком кислота выделяется какой-либо крепкой кислотой. Для этого я применял уксусную кислоту и получал свою кислоту в виде длинных иглообразных кристаллов, трудно растворимых в холодной воде. Небольшое количество их осаждается из раствора аммониакальной соли и без добавления кислоты, если раствор сгустить кипячением, а затем охладить.

Образуются в обоих случаях кристаллы бурого цвета. Окрашивающее вещество одной только перекристаллизацией из различных растворителей

* Compt. rend., 1852, XXXIV, p. 598 [1].

отделить трудно, но при обработке водного раствора животным углем кислота становится совершенно бесцветной. Кристаллы ее представляют собою длиной в дюйм тонкие четырехсторонние призмы с сильным блеском, которые, особенно при получении в растворе, отливают цветами радуги. Они трудно растворимы в воде: 1 часть их требует для растворения 800 частей кипящей воды, и три четверти кислоты осаждается при охлаждении раствора. Оставшийся раствор обладает, однако, отчетливой кислой реакцией и имеет сладковато-кислый неприятный запах. Из горячего спиртового раствора при охлаждении выкристаллизовываются короткие, но широкие четырехсторонние призмы с заостренными октаэдрическими плоскостями. Такие призмы вместе с длинными призмами, выпадающими из водного раствора, обычно не появляются. Из кипящей уксусной кислоты вещество выкристаллизовывается без изменения, то же — и из довольно крепкой соляной кислоты, только в последнем случае иглы тоньше. Горячая разбавленная азотная кислота растворяет кристаллы вначале без заметного изменения, но при длительном кипячении раствор становится красным и после охлаждения не дает больше игольчатых кристаллов, но образуется смесь бурых хлопьев и почти белых, похожих на порошок кристаллов. При нагревании до 140° С кристаллы анисаминовой кислоты не изменяются и не теряют в весе, при 180° С они расплавляются в бесцветную или слегка желтоватую жидкость, которая при охлаждении застывает в кристаллическую массу. При дальнейшем нагревании расплавленная масса становится слегка бурой, если же нагревание вести осторожно, то в приемник переходит почти бесцветная легкозастывающая жидкость, тогда как в перегонном аппарате остается лишь небольшое количество угля. Перегнанная жидкость, однако, уже не является больше анисаминовой кислотой. При осторожном нагревании на платиновой пластинке анисаминовая кислота улетучивается без остатка, образуя при этом много белых паров, которые обладают слабым малохарактерным запахом, лишь отдаленно напоминающим запах анизилиговой кислоты [4].

Водный раствор нашей кислоты с известковой и баритовой водой, а также серебряным раствором никакого осадка не дает. В аммиаке кислота растворима очень легко, запах щелочи исчезает и раствор ведет себя, как нейтральный. Образовавшаяся аммониакальная соль трудно кристаллизуется, в концентрированном растворе при самопроизвольном испарении образуются, однако, квадратные пластинки этой соли, раствор которой с серебряной солью дает творожистый осадок, легко растворимый в аммиаке и кислотах, но нерастворимый в воде. Не надо, впрочем, этот осадок с жидкостью доводить до кипения, так как он при этом легко становится бурым; однако отмытый и высушенный при обыкновенной температуре он может быть затем, в темноте, нагрет до 120° С, не теряя своего белого цвета и вообще не изменяясь. При сильном нагревании эта серебряная соль плавится, становится черной, выделяет много дыма, а оставшееся серебро содержит трудновыжигаемый уголь.

Раствор кислоты при обыкновенной температуре с раствором куприаммингидрата [5] образует небольшой голубой хлопьевидный осадок, количество которого при осторожном нагревании увеличивается. Цвет аммо-

ниакально-медного раствора, однако, не исчезает даже при добавлении кислоты в избытке. При сильном кипячении осадок приобретает цвет корицы и становится порошкообразным. Оставшийся после этого раствор обычно, если было добавлено достаточное количество кислоты, становится фиолетово-красным и дает при новом добавлении медной соли зеленоватый осадок, не так легко становящийся при кипячении бурым, тогда как жидкость при этом обесцвечивается.

Соли кадмия и свинца давали с аммониакальной солью кислоты белые порошкообразные осадки, нерастворимые в воде.

При анализе кислоты определение углерода и водорода производилось по методу, описанному академиком Фрицше в его статье о составе алкалоидов гармалы[6].

0,485 ⟨г⟩ выкристаллизованной из воды и при 120° С высушенной кислоты дали: воды 0,238 и углекислоты 1,021 в калиаппарате и 0,005 в калитрубке, в целом, следовательно, 1,026, это отвечает 5,45% водорода и 57,71% углерода.

0,502 той же кислоты дали по методу Либиха 34,5 куб. см. азота при 0° С и 760^{mm} барометрического столба; следовательно, 8,71%.

0,448 выкристаллизованной из винного спирта и высушенной при 120° С кислоты дали: воды 0,225 и углекислоты 0,940 в калиаппарате и 0,005 в калитрубке, в целом 0,945, т. е. 5,58% водорода и 57,52% углерода.

Из этих анализов следует для кислоты формула[7]



$$C_{16}H_9NO_6 = C_{16}(H_7.NH_2)O_6,$$

потому что:

		Вычислено	Найдено	
C_{16}	96	57,48	57,71	57,52
H_9	9	5,39	5,45	5,58
N	14	8,38	8,71	8,71
O_6	48	28,75	28,13	28,19
	167	100,00	100,00	100,00

Эта кислота возникает из нитроанисовой кислоты в результате такой же реакции, которая приводит к образованию бензаминовой кислоты из нитробензойной.

Найденный состав новой кислоты подтверждается определением ее атомного веса по количеству серебра в серебряной соли, ибо

0,477 ⟨г⟩ чистой, высушенной при 120° С соли оставили при сожжении 0,186 серебра, что отвечает 100 соли и 39,10 серебра.

0,611 той же соли после растворения в разбавленной азотной кислоте и осаждении поваренной солью дали 0,320 хлористого серебра, следовательно, 39,40% серебра.

Формула $C_{16}H_8NO_6.Ag$ требует 39,41% серебра.

11

О СОЧЕТАННЫХ МОЧЕВИНАХ

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1854, t. 12, col. 281—288]

Многочисленные важные работы последнего времени, относящиеся к явлениям замещения, побуждают нас признать, что исследования замещений в общем представляют собой одну из важнейших задач современной химии. Этими работами, бесспорно, установлено, что один и тот же элемент в сложных телах может находиться в различных состояниях, которые обусловливают, с одной стороны, явления, сопровождающие образование этих тел, а с другой стороны, их свойства распадаться на другие соединения. Следовательно, должна возникнуть не менее важная и находящаяся в тесной связи с вышеупомянутой другая задача — установить, во сколько различных состояниях может находиться один и тот же элемент, в каком именно состоянии он находится в данном сложном теле, и, если он находится в нем более чем в одном состоянии, определить число эквивалентов, которые отвечают каждому из этих состояний. Решение этой задачи, вероятно, приведет нас к более глубокому проникновению в природу тел, чем можно было бы ожидать от исследования одних продуктов разложения.

Пока мы не можем с определенностью провести различие между тремя состояниями элемента: *металептическое* состояние, в котором данный элемент может быть замещен другим и после этого, как, например, хлор в хлоруксусной кислоте, уже не может быть обнаружен обычными реагентами [1]; *сочетательное* состояние, в котором один элемент в соединении с одним или несколькими другими обладает способностью химически родственный элемент отделить от другого сложного тела, выделиться вместе с этим элементом, а свое место заместить ранее с ним бывшим в соединении простым или сложным телом (иод в иодистом этиле, хлор в хлористом ацетиле, водород в аммиаке), и *основное* состояние, известное нам до сих пор лишь у тех содержащихся в кислотах эквивалентов водорода, которые могут в них замещаться на металлы и число которых позволяет подразделить кислоты на одно- или многоосновные *.

Все эти три состояния встречаются у водорода; металептическое состояние его в большинстве случаев резко и определенно отличается от двух других, за исключением немногих случаев, как, например, в соединениях кремния, когда водород находится как бы в промежуточном состоянии. Два других состояния водорода представляют в своих проявлениях известную аналогию, однако их можно различить по тому, что в основном состоянии водород может быть замещен почти на все металлы, а именно простым воздействием их оксидов или гидратов, в то время как

* Различие между металептическим и сочетательным замещением впервые основательно и обстоятельно разъяснено г-ном Бекетовым в его диссертации «О некоторых новых случаях сочетания», где он впервые дает также правильную формулу для закона основности сочетанных соединений [2].

сочетательный водород замещается лишь при воздействии чистых металлов, а именно лишь немногих из них, причем все же встречаются случаи и переходного состояния.

Хлор и остальные галоиды нам известны до сих пор лишь в двух состояниях; они либо металептичны, либо придают телам свойство сочетаться за свой счет, без того, однако, чтобы самим вступать в сочетанное соединение. Кислород и, вероятно, сера существуют также в двух состояниях. Относительно углерода мы можем, однако, лишь сказать, что он в сложном теле может находиться распределенным по обособленным группам, из которых данное тело образуется в результате металептического или сочетательного замещения; однако приписывание ему как элементу различных состояний я считаю пока еще не оправданным.

Одним из средств и путей для распознавания, в каком состоянии находятся элементы в сложном теле, является их сочетание друг с другом всеми возможными, как можно более разнообразными способами. Для того чтобы получить правильное представление о конституции тела[3], необходимо, однако, не оставлять без внимания также и его продукты разложения: ведь в случае, где сочетание не происходит, они составляют единственный исходный пункт; однако при этом надо обращать внимание главным образом лишь на такие продукты разложения, которые возникают в результате неглубоких реакций, не разрушающих полностью конституцию тела, ибо при энергичных реакциях элементы часто переходят из одного состояния в другое. Наблюдается даже, что при металептическом и сочетательном замещении отдельных элементов, так же как и целых групп, нередко нарушается равновесие в телах и как элементы, так и группы переходят из одного состояния в другое, что проявляется не только в том, что вновь образовавшееся тело имеет новые свойства, но и в том, что под воздействием известных реагентов оно разлагается так, как первоначальное тело при тех же обстоятельствах не могло разлагаться.

Относительно сочетательного замещения с участием групп мы получили достаточное объяснение благодаря многочисленным уже наблюдавшимся явлениям; напротив, металептическое замещение с участием групп, а именно главным образом углеводородных групп, удавалось до настоящего времени лишь в немногих случаях. Насколько важен, однако, как раз этот последний тип замещения, показывает уже одно металептическое замещение водорода в муравьиной кислоте на этильные группы, которые, правда, удается провести не прямо, а через нитрил.

Исходя из этих изложенных в общих чертах представлений о замещении, я считаю весьма интересным исследовать в указанном направлении такие тела, возникновение и конституция которых по отношению к замещениям нам неизвестны или спорны, и попытаться осуществить обычные замещения, преимущественно металептические, с участием углеродсодержащих групп.

Работы Шанселя, Вюрца и Гофмана познакомили нас с рядом тел, которые возникают из мочевины при замещении нескольких эквивалентов ее водорода на соответствующее число эквивалентов этильных групп.

Ряд тел, которые могут возникнуть из мочевины при замещении ее водорода на ацидилы[4] — кислотные группы одноосновных кислот, до сих пор еще неизвестен. Я поставил поэтому перед собой задачу найти способ получать такие тела и изучить их свойства.

Описанный в Comptes rendus Жерара* опыт с хлористым бензоилом и мочевиной, казалось, оставляет мало надежды на получение соответствующего ряда тел путем взаимодействия хлористых ацидилов и мочевины; однако его все же удается осуществить и притом тем же самым путем, только реакция с хлористым бензоилом идет труднее и требует бо́льших предосторожностей, чем с другими хлористыми ацидилами.

Г-н Гофман** при действии циановой кислоты на тетраэтиламмоний-оксигидрат приготовил тело, представляющее, по его мнению, мочевину, в которой все 4 экв. водорода замещены 4 экв. винного этила. Существование этого тела указывает на то, что мочевина не содержит металептического водорода, а все ее 4 экв. водорода представляют собой сочетательный водород. Следует, таким образом, еще установить, как далеко может быть проведено замещение этого водорода на ацидилы при избранном мною, прямом, способе, и попытаться провести это взаимодействие полностью, если оно вообще возможно.

В настоящей статье я в первую очередь даю описание тел, которые возникают при сочетании 1 экв. хлористого ацидила одноосновных кислот с 1 экв. мочевины и представляют мочевину, в которой 1 экв. сочетательного водорода замещен 1 экв. ацидила. Эти тела я называю уреидами и начинаю с бензуреида.

Бензуреид

Чтобы получить это тело в количестве, в наибольшей степени отвечающем взятому материалу, поступают следующим образом. 2 экв. растертой высушенной мочевины заливают 1 экв. хлористого бензоила и подогревают на масляной бане до 150—155° С, при этом мочевина плавится под хлористым ацидилом. Когда при проверке стеклянной палочкой больше не чувствуется кристаллов мочевины, сосуд вынимают из бани и содержимое тщательно перемешивают. Мочевина смешивается тогда с хлористым бензоилом, температура смеси повышается, она становится плотнее и принимает консистенцию мягкого, пластичного, отстающего от стенок сосуда теста. Следует остерегаться повышения температуры свыше 160° С, что можно предупредить перемешиванием стеклянной палочкой; поэтому также целесообразно не брать сразу для работы слишком большое количество реагирующих веществ, а вести опыт самое большее с 12—15 *г* мочевины. Реакция заканчивается, как только становится возможным растереть массу на комочки; запах хлористого бензоила тогда полностью исчезает, однако часто, если температура не регулировалась должным образом, появляется слабый запах бензонитрила. После пол-

*⟨Comptes rendus des travaux chimiques par Ch. Gerhardt, an.⟩ VI, 1850, p. 121.
**An⟨nalen⟩ der Chemie ⟨und Pharmacie, 1851⟩, Bd. 78, Seite 274.

ного охлаждения получается довольно твердая масса; ее вес почти равен весу взятых материалов (из 30 *г* смеси редко пропадает более 0,750 *г*), и при обработке кипящим эфиром она обнаруживает кислую реакцию, но при этом не происходит почти никакой потери в весе. При обработке растолченной массы холодным алкоголем она теряет приблизительно $^1/_3$ в весе — алкоголь приобретает при этом очень кислую реакцию и содержит соляную кислоту и мочевину.

Проводя получение этого тела в других условиях, а именно беря 1 экв. мочевины на 1 экв. хлористого бензоила и нагревая смесь при постоянном перемешивании, пока вся реакция не пройдет, получают на 3 части мочевины примерно 4 части уреида, следовательно, точно так же, как и при вышеуказанных условиях, лишь половину количества, соответствующего взятой мочевине; половина примененного хлористого бензоила оказывается, таким образом, потерянной без пользы.

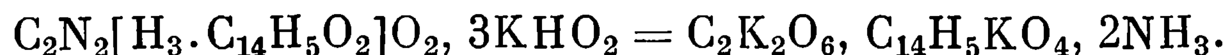
Промытая холодным алкоголем оставшаяся масса представляет собой кристаллический порошок, который, после растворения в кипящем алкоголе и охлаждения раствора, снова осаждается в виде длинных, тонких, четырехсторонних, часто заостренных листочков, сросшихся в широкие группы; эти кристаллы белого цвета и обладают сильным блеском, напоминая по виду бензойную кислоту, однако с трудом растворимы в алкоголе — 1 часть их требует для растворения 24 частей кипящего и почти 100 частей холодного алкоголя. В холодной и кипящей воде, так же как и в эфире, они растворяются еще труднее, чем в алкоголе. Из раствора кристаллов в горячей довольно крепкой соляной кислоте, которая растворяет их больше, чем вода, тело выкристаллизовывается без изменения. Однако азотная кислота разлагает его при нагревании и из раствора осаждаются кристаллы бензойной кислоты. Аммиак на него не действует; в холодном едком кали оно растворяется легко, и из этого раствора, даже если он слегка подогревался, кислоты осаждают это тело без изменения. Однако при кипячении такого раствора выделяется аммиак и остается смесь углекислого и бензойнокислого кали. Подогретое на платиновом шпателе, тело плавится, сначала появляется запах бензонитрила, и затем оно испаряется полностью, причем под конец ощущается запах циановой кислоты. При нагревании в трубке до 200° С тело плавится, превращаясь в бесцветную жидкость, которая при охлаждении застывает в кристаллическую массу, причем вес тела остается неизменным, чего нельзя, однако, сказать о его свойствах, потому что застывшая масса растворяется легче, чем бензуреид, и кристаллизуется иначе. Интересно воздействие тепла на это тело, которое подобно всем описываемым далее уреидам, с тем все же различием, что разложение у бензуреида происходит легче, чем у тех уреидов, которые содержат группы кислот, гомологичных муравьиной кислоте. А именно, при нагревании бензуреида на несколько градусов выше его точки плавления жидкость начинает пениться и наполняется внезапно длинными иглами белого цвета. Если теперь возникшую смесь охладить и обработать горячим алкоголем, то она выделяет бензамид и иглообразные кристаллы, которые являются не чем иным, как чистой циануровой кислотой, и которые остаются в винном

спирте нерастворенными. 1 *г* бензуреида дал при описанном разложении 0,250 циануровой кислоты и 0,730 бензамида; это разложение является, следовательно, чистым распадением, которое можно выразить следующим уравнением [5]:



$$3(C_2N_2[H_3.C_{14}H_5O_2]O_2) = C_6N_3H_3O_6,\ 3(N[H_2.C_{14}H_5O_2]).$$

Приведенная формула объясняет также и действие едкого кали на наше тело, потому что имеем:



$$C_2N_2[H_3.C_{14}H_5O_2]O_2,\ 3KHO_2 = C_2K_2O_6,\ C_{14}H_5KO_4,\ 2NH_3.$$

Анализ приводит нас также к той же самой формуле:

0,903 ⟨*г*⟩ высушенного при 120° С бензуреида дали: воды 0,404, углекислоты в калиаппарате 1,933 и в калитрубке 0,010, вместе, таким образом, 1,943; следовательно, 4,97% водорода и 58,68% углерода.

0,805 дали 104 куб. см. азота при 0° и 760^{mm}, следовательно, 0,13186 по весу, следовательно, 16,38%.

Формула $C_2N_2(H_3.C_{14}H_5O_2)O_2$ требует:

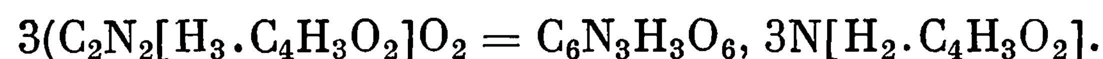
		Вычислено	Найдено
C_{16}	96	58,53	58,68
H_8	8	4,87	4,97
N_2	28	17,07	16,38
O_4	32	19,53	19,97
		100,00	100,00

Ацетуреид

При приливании хлористого ацетила к высушенной мочевине тотчас начинается взаимодействие, без необходимости прибегать к нагреванию извне; смесь разогревается сама по себе, становится жидкой, избыточно добавленный хлористый ацетил испаряется, и жидкость принимает при постоянном перемешивании вид белой вязкой массы. Если выдержать ее несколько минут при 120° С, она полностью теряет запах хлористого ацетила, становится мягкой, однако при промывании эфиром почти нисколько не теряет в весе. Осажденное тело растворяется в горячем алкоголе, в котором при охлаждении образуются длинные четырехгранные иглы с основанием в виде прямоугольного параллелограмма; эти кристаллы большей частью имеют полосы во всю длину, углубления или на одной из двух более широких плоскостей четырехсторонние продольные канавки. Цвет тела белый с шелковистым блеском, по внешнему виду напоминает мочевину.— Однако 1 часть этого тела требует 10 частей кипящего винного спирта для растворения, но после кристаллизации из охлажденного раствора растворенной остается приблизительно лишь 1 часть на 100 частей. В горячей воде оно растворяется легче, чем в алкоголе, но при охлаждении жидкости почти все растворенное снова осаждается в форме шести- и четырехсторонних призм с ромбическим основанием и диэдрическим заострением, сгруппированных в виде перьев или звезд.

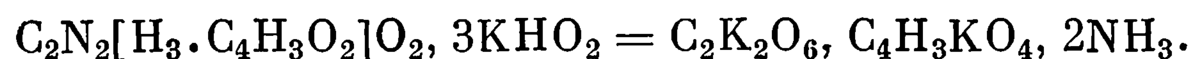
Наиболее выгодные условия для приготовления ацетуреида точно такие же, что и при приготовлении бензуреида, т. е. 2 экв. мочевины на 1 экв. хлористого ацетила.

При нагревании ацетуреида на платиновом шпателе выделяется белый пар и кристаллы покрываются пушистым налетом, при более сильном нагревании все испаряется без остатка. При нагревании в трубке наблюдается образование пушистого налета уже при 160° С, но его образуется мало даже тогда, когда температура поднята до 200° С, причем тело плавится в прозрачную жидкость. Эта жидкость застывает при охлаждении в кристаллическую массу, которая растворима в алкоголе и воде; спиртовый раствор дает кристаллические друзы, составленные из коротких, довольно толстых, ромбических, заостренных призм. При дальнейшем не слишком сильном, но продолжительном нагревании наблюдается то же самое явление, что и при бензуреиде, а именно распадение тела на иглообразные кристаллы циануровой кислоты и ацетамид, который при высокой температуре частью остается в жидкой форме смешанным с кристаллами циануровой кислоты, частью в виде пушистого иглообразного налета оседает на стенках сосуда. Количество циануровой кислоты, полученное при одном количественном опыте, соответствует уравнению [6]



$$3(C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2 = C_6N_3H_3O_6, 3N[H_2.C_4H_3O_2].$$

Реакция воздействия едкого кали та же самая, что и при бензуреиде; окончательное разложение в горячем растворе выражается следующим уравнением:



$$C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2, 3KHO_2 = C_2K_2O_6, C_4H_3KO_4, 2NH_3.$$

Анализы также отвечают формуле тела, принятой в обоих уравнениях:

0,6395 ⟨г⟩ тела, высушенного при 120° С, дали: воды 0,341, углекислоты в калиаппарате 0,830 и в калитрубке 0,004, вместе, таким образом, 0,834; следовательно, 5,92% водорода и 35,56% углерода.

0,610 дали после сожжения с натронной известью 2,429 нашатырной платины, которая при накаливании оставила 1,045 платины; следовательно, 0,165 азота, что отвечает 27,05%.

		Вычислено	Найдено
C_6	36	35,29	35,56
H_6	6	5,88	5,92
N_2	28	27,45	27,05
O_4	32	31,38	31,47
		100,00	100,00

Бутирureид и валерureид

Хлористый бутирил и хлористый валерил действуют на мочевину совершенно одинаково с хлористым ацетилом, с тем лишь различием, что при обыкновенной температуре реакция с хлористым бутирилом проте-

кает менее энергично, а с хлористым валерилом едва идет; поэтому для окончания взаимодействия в обоих случаях требуется более сильное нагревание. Получаемые соединения по внешнему виду подобны ацетуреиду, но только труднее растворимы. При нагревании они плавятся, изменяются при этом в своих свойствах и в конечном итоге распадаются совершенно так же, как и два других описанных уреида,— на циануровую кислоту и амиды.

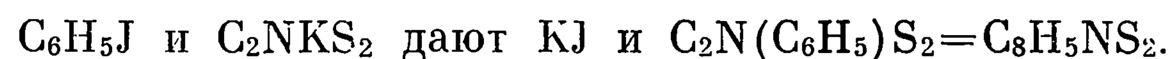
12

ОБ ИСКУССТВЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ ЭФИРНОГО ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1855, t. 13, col. 288]

Занимаясь исследованием продуктов замещения на группы ряда[1] C_nH_{n-1}, а именно более доступными мне галоидными соединениями групп C_4H_3 и C_6H_5, я, между прочим, нашел, что эфирное горчичное масло представляет собою не что иное, как продукт замещения водорода в серносинильной кислоте на пропиленильную группу C_6H_5. А именно, если перегонять вместе алкогольные растворы серноцианистого калия и открытого Бертло (Comptes rendus, 16 oct., 1854, p. 745)[2] иодистого пропилена, то получается алкогольная жидкость, из которой при смешивании с водой осаждается маслянистое бесцветное или слегка желтоватое тело. Подвергая его перегонке, можно отдельно собрать в приемнике жидкость, переходящую между 145 и 150° C и составляющую основную часть дистиллята. Эта жидкость обладает всеми физическими и химическими свойствами эфирного горчичного масла. Я приготовил из него также тиосинамин[3], который обладает всеми свойствами полученного из природного масла, и убедился анализом в тождестве обоих тел.

Процесс искусственного образования эфирного горчичного масла выражается следующим простым уравнением[4]:



$$C_6H_5J \text{ и } C_2NKS_2 \text{ дают } KJ \text{ и } C_2N(C_6H_5)S_2 = C_8H_5NS_2.$$

13

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ТЕЛАХ ПРОПИЛЕНИЛЬНОГО РЯДА

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1855, t. 13, col. 360—363]

Группа[1] C_6H_5 способна к тем же замещениям, которые свойственны этильным группам C_nH_{n+1}, и при сочетании этой группы с кислотами получают тела, соответствующие этильным соединениям тех же кислот. Иодистый пропиленил ведет себя как соединение, соответствующее иодоводородной кислоте, и его алкогольный раствор взаимодействует, хотя и медленно, с солями кали. Однако смесь иодистого пропиленила с солями серебра быстро и сильно разогревается, серебряная соль превращается в иодистое серебро и образуется нейтральное тело, которое содержит в себе как пропиленильную группу, так и находившуюся в соли серебра кислотную группу. Реакция чистая, и если взято достаточное количество серебряной соли, то получаемое количество тела каждый раз точно отвечает взятому иодистому пропиленилу.

Хорошо высушенное чистое уксуснокислое серебро заливается в реторте примерно эквивалентным количеством иодистого пропиленила (обычно берется небольшой избыток серебряной соли) и оба слоя перемешиваются стеклянной палочкой; через несколько минут начинается взаимодействие, и, если обоих веществ взято не слишком мало (не менее 4 *г* каждого) и реторта наполнена примерно наполовину, происходит достаточное разогревание и почти все количество ацетопропиленила перегоняется. Впрочем, вместе переходит немного неразложившегося иодистого пропиленила, и чтобы этому помешать, лучше всего аппарат установить так, чтобы образующиеся во время реакции пары сгущались на стенках и горле реторты и стекали назад на слой соли. Чтобы получить затем все количество образовавшегося летучего продукта, погружают реторту как можно глубже в хлорцинковую или масляную баню и постепенно нагревают до 100—110 или 115° С. Вес всего аппарата до и после опыта остается тем же самым, а следовательно, не образуется никакого газообразного продукта и количество полученного ацетопропиленила соответствует взятому иодистому пропиленилу, как показали следующие опыты:

10,64 *г* иодистого пропиленила и 10,50 *г* уксуснокислого серебра дали 6,37 *г* ацетопропиленила = 59,7%.

10,36 *г* иодистого пропиленила и 10,36 *г* уксуснокислого серебра дали 6,23 *г* ацетопропиленила = 60,1%.

8,40 *г* иодистого пропиленила и 8,00 *г* уксуснокислого серебра дали 4,92 *г* ацетопропиленила = 58,5%.

Согласно расчету, надо 59,9%.

Полученную жидкость перегоняют сначала еще раз над небольшим количеством уксуснокислого серебра, чтобы разложить возможно остав-

шийся иодистый пропиленил, затем над окисью свинца и, наконец, саму по себе, причем почти все переходит при 105° С. Эта температура, при которой постоянно кипит ацетопропиленил, выше точки кипения ацетэтила точно на столько же, на сколько точка кипения иодистого пропиленила лежит выше точки кипения иодистого этила. Ацетопропиленил легче воды и лишь весьма незначительно в ней растворяется, но во всех отношениях смешивается с алкоголем и эфиром. Он имеет нейтральную реакцию и обладает сходным с уксусным эфиром, но несколько резким запахом и острым эфирным вкусом.

0,341 ⟨*г*⟩ дали 0,743 углекислоты в калиаппарате и 0,003 в калитрубке, в целом, следовательно, 0,746, что отвечает 59,66% углерода, и 0,252 воды, что отвечает 8,21% водорода.

0,390 дали 0,854 углекислоты в калиаппарате и 0,004 в калитрубке, в целом, следовательно, 0,885, что отвечает 60% углерода, и 0,291 воды, что отвечает 8,29 ⟨%⟩ водорода.

Формула [2] $C_4H_3(C_6H_5)O_4$ требует: 60% углерода и 8% водорода.

Иодистый пропиленил действует так же на сухое кристаллическое бензойнокислое серебро, здесь, однако, чтобы перегнать весь образовавшийся летучий продукт, надо после окончания реакции нагревать до 250° С. Ни при взаимодействии, ни при перегонке газообразных продуктов не образуется, поэтому вес аппарата до и после опыта один и тот же. Количество полученного продукта соответствует взятому иодистому пропиленилу.

10,8 *г* иодистого пропиленила и 15,00 *г* бензойнокислого серебра дали 10,2 *г* бензопропиленила = 94,4%.

Однако, согласно расчету, надо 96,4%.

Полученную жидкость перегоняют еще раз над небольшим количеством бензойнокислого серебра, затем промывают с углекислым натроном, сушат при помощи хлористого кальция и, наконец, перегоняют сначала над окисью свинца, а затем саму по себе, причем все переходит при 242° С. Это точка кипения бензопропиленила, которая также почти на 30° С лежит выше точки кипения бензойного эфира. Бензопропиленил представляет собою маслянистую жидкость, более тяжелую, чем вода, в которой не растворяется; с алкоголем и эфиром смешивается во всех отношениях, имеет нейтральную реакцию и обладает запахом, сходным с бензойным эфиром.

0,290 ⟨*г*⟩ дали 0,787 углекислоты в калиаппарате и 0,003 в калитрубке, в целом 0,790, что отвечает 74,429% углерода, и 0,169 воды, что отвечает 6,44% водорода.

Формула [3] $C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$ требует: 74,04% углерода и 6,17% водорода.

При действии иодистого пропиленила на углекислое серебро получают маслянистую эфирную жидкость, более легкую, чем вода, в которой она не растворяется.

При соприкосновении как с сухим едким кали, так и с его концентрированным водным раствором оба описанных соединения разлагаются с выделением тепла, причем бензопропиленил легче, чем ацетопропиленил. При осторожной перегонке с небольшим избытком кали в осадке остаются

совершенно белые калийные соли соответствующих кислот, а в дестилляте из обоих тел получают одну и ту же летучую смешивающуюся во всех отношениях с водою жидкость, со слабым, но сильно действующим на легкие и глаза запахом. Я надеюсь вскоре сообщить о ее подробном исследовании [4].

Иодистый пропиленил (который содержит немного растворенного иода) соединяется с ртутью значительно быстрее и легче, чем иодистые метил и этил. При встряхивании смесь очень быстро превращается в кристаллическую массу желтого цвета, из которой горячим алкоголем или эфиром легко извлекается образовавшееся соединение — иодистый гидраргопропиленил [5]. Если сухую массу вскипятить с алкоголем, то при охлаждении получают серебристого цвета чешуйки, которые очень плохо растворимы в холодном алкоголе, что приводит к застыванию всей жидкости. В воде это тело почти нерастворимо, на свету, особенно при высушивании, принимает желтоватую окраску, сохраняя, однако, при этом свой металлический блеск и не теряя в весе. При нагревании до 100° С возгоняется, образуя белые блестящие ромбические пластинки, при 135° плавится, переходя при охлаждении в желтую кристаллическую массу. При быстром и сильном нагревании большая часть тела разлагается и дает, оставляя углистый остаток, желтый сублимат, из которого алкоголь извлекает немного неразложившегося вещества.

При смешении алкогольного раствора этого тела с раствором азотнокислого серебра весь содержавшийся в теле иод осаждается в виде иодистого серебра. При настаивании окиси серебра с алкогольным раствором тела оно также превращается в иодистое серебро; жидкость приобретает сильнощелочную реакцию и дает при выпаривании плотную, сиропообразную, нерастворимую в воде сильнощелочную массу, которая при дальнейшем нагревании испаряется, распространяя при этом запах, напоминающий запах ангелики и чеснока. С кислотами эта масса дает растворимые в воде и винном спирте соли; сернокислая соль в алкоголе растворима не очень хорошо и осаждается из него в виде белого порошка, состоящего из микроскопических чешуек, сгруппированных в шарики.

При анализе я получил из

0,5945 ⟨*г*⟩ иодистого гидраргопропилен⟨ил⟩а, 0,3795 расплавленного иодистого серебра = 34,49% иода.

1,148 при сожжении дали 0,400 углекислоты в калиаппарате и 0,004 в калитрубке, следовательно, вместе 0,404, что отвечает 9,59% углерода, и 0,143 воды, что отвечает 1,38% водорода.

Формула [6] $C_6H_5Hg_2J$ требует: 34,51% иода, 9,78% углерода и 1,35% водорода.

Не подлежит никакому сомнению, что тело, возникающее при действии окиси серебра на иодистый гидраргопропиленил, как по своим свойствам, так и по своему составу подобно окиси гидраргоэтила и представляет собой окись гидраргопропила [7], так что и в этом отношении группа C_6H_5 ведет себя аналогично этильным группам.

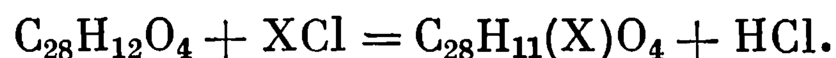
14

О СОЧЕТАНИИ БЕНЗОИНА С КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ[1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1857, t. 15, col. 281—287]

При современном состоянии наших знаний об альдегидах имеет значение, как мне кажется, каждый новый, ведущий к положительным результатам опыт с ними или соединениями, представляющими их полимеры. Руководимый этими соображениями, я поставил несколько опытов над замещением водорода в бензоине, возникающем из бензальдегида в результате удвоения его атома. Свое сообщение я начинаю с описания сочетания бензоина с кислотными группами.

Хлорюры кислотных радикалов легко действуют на бензоин; при выделении хлороводорода образуется тело — продукт замещения в бензоине водорода на кислотные группы. Реакция чистая, никаких побочных продуктов не образуется, и количеству образующихся тел отвечает следующее уравнение, в котором X представляет кислотную группу[2]:



$$C_{28}H_{12}O_4 + XCl = C_{28}H_{11}(X)O_4 + HCl.$$

При действии хлористого ацетила получают таким путем *ацетил-бензоин*, при действии хлористого бензоила — *бензоил-бензоин*[3]. Я ограничился исследованием этих двух продуктов замещения, замечу, однако, что замещение так же легко идет с соединениями хлора с кислотными группами двухосновных кислот, например с *хлористым сукцинилом.*

Хлористый бензоил при обыкновенной температуре на *бензоин* не действует, но при нагревании *бензоин* растворяется с бурным выделением хлороводородного газа через его поверхность. Это происходит уже при +70° С, т. е. при температуре, которая лежит далеко ниже точки кипения хлористого бензоила. Если нагревание продолжать до тех пор, пока не растворится весь *бензоин* и пока при температуре, близкой к точке кипения *хлористого бензоила* (примерно при +150°), больше уже не будет заметно никакого выделения хлороводородного газа, то получают слабо окрашенную в желтый цвет маслянистую жидкость, из которой при охлаждении выпадает кристаллическая масса, состоящая из нескольких слоев кристаллов бородавчатой формы, а если не брать *хлористого бензоила* слишком много, вся жидкость застывает в белую твердую массу. Для более легкой очистки полученного таким образом продукта можно использовать плохую его растворимость в холодном 75%-ном алкоголе. После окончания реакции выливают жидкую, еще не полностью охлажденную и еще не застывшую массу в винный спирт, в котором она опускается вниз, и встряхивают так сильно, чтобы раздробить ее как можно мельче; при этом она превращается в кристаллический порошок, который после полного охлаждения смеси отделяют от жидкости и промывают холодным винным спиртом на фильтре.

Были взяты различные отношения *бензоина* и *хлористого бензоила*, а именно на 1 эквивалент первого 1, 2 или более эквивалентов второго, но каждый раз получалось одинаковое количество продукта из одного и того же количества бензоина. При эквивалентных количествах требуется, однако, более длительное и сильное нагревание, причем смесь иногда окрашивается в темно-желтый и даже бурый цвет. Я приведу здесь числа, полученные лишь в двух опытах.

I. 144 части *бензоина* обрабатывались 130 частями *хлористого бензоила*, следовательно, 1 эквивалент первого несколько более чем 1 эквивалентом второго; реакция проводилась в длинногорлой колбе при нагревании до +140° С. По окончании реакции и охлаждении пары хлороводорода удалялись продуванием воздуха, при этом произошла потеря 26 весовых частей, а из оставшейся массы было получено 210 частей кристаллического порошка.

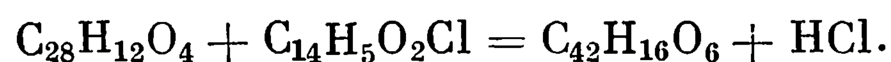
II. 380 частей *бензоина* и 500 частей *хлористого бензоила*, т. е. 1 эквивалент первого на 2 эквивалента второго, нагретые до +140° С, потеряли 65 частей, и было получено 560 частей кристаллического порошка.

Таким образом, в обоих случаях 1 эквивалент *бензоина* действовал на 1 эквивалент *хлористого бензоила* и возникал 1 эквивалент *бензоил-бензоина* и в то же время выделялся 1 эквивалент *хлороводорода*. Избыточный хлористый бензоил удалялся промыванием винным спиртом, из которого он затем выпадал в виде бензойного эфира.

Бензоил-бензоин в воде нерастворим и очень незначительно растворяется в холодном алкоголе. На 1 часть бензоил-бензоина для его растворения требуется приблизительно 6 частей кипящего 80%-ного алкоголя; при охлаждении из раствора почти все выпадает в форме тонких бесцветных игл, сходных с бензоином, и лишь 1/2 процента остается растворенным. В эфире бензоил-бензоин растворяется значительно легче и в большем количестве, особенно при нагревании, а при постепенном самопроизвольном испарении эфира при обыкновенной температуре получают большие, в линию толщины блестящие ромбические призмы, сильно преломляющие свет. При +125° С *бензоил-бензоин* плавится в бесцветную жидкость, которая при охлаждении загустевает, причем ее, как смолу, можно вытягивать в нити, а затем она застывает в массу, похожую на жженый сахар или резину; эта масса постепенно мутнеет и превращается в конце концов в кристаллическое тело — превращение, которое ускоряется натиранием твердым телом и еще быстрее происходит при заливании массы теплым эфиром или алкоголем.

0,576 ⟨*г*⟩ *бензоил-бензоина* дали 1,685 CO_2, т. е. 79,78% С, и 0,270 НО, т. е. 5,20% Н.
0,351 *бензоил-бензоина* дали 1,027 CO_2, т. е. 79,80% С, и 0,163 НО, т. е. 5,15% Н.
Формула $C_{42}H_{16}O_6$ требует 79,74% углерода и 5,06% водорода.

И как анализы, так и количества продукта, полученные при приготовлении из взвешенных веществ, указывают на то, что *бензоил-бензоину* отвечает вышеприведенная формула и что его образование происходит в соответствии с уравнением



$$C_{28}H_{12}O_4 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{42}H_{16}O_6 + HCl.$$

Бензоил-бензоин легко растворяется в *хлористом бензоиле*, но и при продолжительном нагревании при +150° С не изменяется. Водный раствор кали на него не действует, но по отношению к спиртовому раствору кали он ведет себя подобно *бензоину*, т. е. растворяется, окрашиваясь в фиолетовый цвет, и по окончании поддерживаемого кипячением взаимодействия из раствора получают бензойнокислый и бензилокислый кали, так что, следовательно, здесь происходит распадение тела: вступление бензоильной группы на место водорода в едком кали и затем образование бензилокислого кали из регенерированного *бензоина* и едкого кали.

Хлороводородная и серная кислоты не вызывают распадения тела и совсем не действуют на него при условии, что кислоты берутся неконцентрированные и действуют ими не при температуре, при которой бензоил-бензоин разрушается. Хлор не действует даже на расплавленный *бензоил-бензоин*; однако действие на него крепкой азотной кислоты достопримечательно. Известно, что хлор и азотная кислота превращают *бензоин* в *бензил*, причем удаляется 2 атома водорода, и, следовательно, прямым путем в бензоине нельзя заместить водород ни на хлор, ни на группу NO_4. Дополнительно я еще замечу, что на бензил не действуют и *хлористые ацидилы*, потому что он растворяется в них при повышенной температуре и снова выпадает из них без изменения при охлаждении. Я нагревал *бензил* с *хлористым бензоилом* до температуры кипения последнего, раствор, правда, желтел, но при охлаждении из него снова выкристаллизовывался неизменный бензил и не замечалось никакого выделения хлороводорода.

При вступлении в контакт *бензоил-бензоина* с азотной кислотой 1,51 уд. в. безразлично, бесцветна ли она или желтого цвета, смесь самопроизвольно разогревается, бензоил-бензоин плавится и всплывает над кислотой. Если было взято немного кислоты, бензоил-бензоин растворяется в ней при нагревании и выпадает из нее снова при охлаждении. Если же взято на 1 часть *бензоил-бензоина* $1^1/_2$ части или более азотной кислоты, он растворяется в ней и без внешнего подогревания и почти без какого-либо выделения красных паров; реакция, следовательно, во многих отношениях подобна реакции с *бензоином*, только последний легче растворяется в азотной кислоте, разогревается с ней сильнее и при этом образуются красные пары. Если позволить *бензоил-бензоину* плавиться в контакте лишь с небольшим количеством азотной кислоты и затем полученное маслянистое тело отделить от кислоты, то после тщательного промывания водой обнаруживается, что оно состоит почти исключительно из неизменившегося *бензоил-бензоина*. Если же взять такое количество азотной кислоты, чтобы *бензоил-бензоин* в ней растворился без подогревания извне, и вылить затем желтоватого цвета раствор в холодную воду, то из нее оседает смолистое, на холоду твердое, но в горячей воде легко плавящееся вещество. Промывая последнее до тех пор, пока не исчезнет желтоватая окраска и пока промывная вода не перестанет быть кислой, получаем из 2 частей *бензоил-бензоина* обычно 3 части смолистого тела; его можно легко разделить эфиром на два вещества — одно легко, а другое трудно растворимое в холодном эфире. Если поэтому залить смолистую массу эфиром, то спустя некоторое время она выглядит как бы разъеденной и превращается в

кристаллический порошок; если действие азотной кислоты на *бензоил-бензоин* происходило без значительного нагревания, то порошок этот совершенно бесцветен, а эфирный раствор имеет лишь слегка желтоватую окраску. Порошка я получаю обычно несколько более половины веса взятого *бензоил-бензоина.* При выпаривании эфирного раствора остается плотная маслянистая жидкость, которая в алкоголе растворима с трудом даже при температуре кипения. Порошкообразное тело трудно растворимо в алкоголе; 1 часть его требует для своего растворения 12 частей кипящего алкоголя, и при охлаждении снова выпадает почти полностью в виде белых блестящих чешуек, которые состоят из сросшихся в виде лестницы ромбических пластинок и в массе похожи на борную кислоту.

Кристаллы этого нитросоединения плавятся приблизительно при +137° C в бесцветную жидкость, которая лишь при +110° застывает в зернистую массу, напоминающую крахмальный сахар; тонкие слои ее застывают в резиноподобную массу, которая при натирании твердым телом становится вскоре непрозрачной и кристаллической. В воде это соединение нерастворимо, но в крепкой азотной кислоте растворяется, особенно при умеренном нагревании, очень легко и в большем количестве, не разлагаясь. Если, однако, его кипятить с азотной кислотой, то возникает новое тело, которое довольно легко растворимо в эфире, в алкоголе же еще труднее, чем первоначальное тело, и из горячего раствора при охлаждении выпадает в виде порошка. Анализ первого из вышеназванных нитротел, перекристаллизованного из алкоголя, дал следующие результаты:

Из 0,4665 ⟨*г*⟩ тела получено 1,195 CO_2, т. е. 69,88% C, и 0,180 HO, т. е. 4,28% H.
Из 0,415 тела получено 1,060 CO_2, т. е. 69,66% C, и 0,156 HO, т. е. 4,17% H.
0,624 тела дали 0,025 азота, т. е. 4,00% N.
Формула $C_{42}H_{15}NO_{10}$ требует 69,80% C, 4,15% H и 3,88% N.

Наше тело, следовательно, произошло из $C_{42}H_{16}O_6$ при замещении водорода на NO_4, однако идет ли это замещение в *бензоиновую* или *бензоильную* группу, я до сих пор еще не мог установить, между тем оно распадается под влиянием едкого кали не так, как *бензоил-бензоин.* Если принять во внимание количество нитротела, которое получено из взятого *бензоил-бензоина*, то окажется что в образовании кристаллического нитропродукта принимала участие лишь половина последнего; другая половина выступает в виде маслянистого тела, которое также представляет собою нитропродукт, чей состав, однако, я еще не смог установить, так как не мог получить его достаточно чистым для анализа [4].

При заливании бензоина *хлористым ацетилом* взаимодействие начинается лишь постепенно, но при нагревании до +40—50° C происходит растворение с выделением хлороводородного газа. Нагревать сильнее до полного растворения бензоина не следует, потому что иначе масса легко приобретает бурую окраску и очистка продукта затрудняется. После полного растворения (я брал обычно на 4 весовые части бензоина 3 части хлористого ацетила) я нагревал прозрачную, слегка желтую жидкость на водяной бане до тех пор, пока при температуре кипящей воды больше уже ничего не выделялось; обычно я получал из 4 частей бензоина около 5 частей продукта,

следовательно, друг с другом взаимодействовали равные эквиваленты обоих тел. Жидкий продукт лишь медленно застывает при охлаждении, превращаясь в кристаллическую массу. В эфире и алкоголе она растворяется очень легко, особенно в первом, которого для растворения в тепле необходимо лишь несколько больше половины ее веса. При медленном испарении эфирного раствора получают большие ромбические призмы и 6-сторонние таблички, которые, кажется, возникают из ромбических путем усечения тупых углов ромбоэдра. Из горячего алкогольного раствора тело выпадает в виде тонких блестящих кристаллов, обычно имеющих форму описанных выше табличек. В воде оно нерастворимо, при температуре ниже кипения воды плавится в бесцветную жидкость, которая при охлаждении загустевает, долгое время остается тягучей, а затем застывает в резиноподобную массу и, наконец, особенно в виде тонкого слоя, медленно превращается в кристаллическую массу. Перекристаллизованное из алкоголя и эфира это тело дало мне следующие результаты:

Из 0,361 ⟨*г*⟩ тела получено 1,001 CO_2, т. е. 75,62% C, и 0,180% HO, т. е. 5,54% H.
Из 0,407 получено 1,131 CO_2, т. е. 75,59% C, и 0,206 HO, т. е. 5,62% H.
Формула $C_{32}H_{14}O_6$ требует 75,59% C и 5,51% H.

Следовательно, наше тело — *ацетил-бензоин*[5]; его состав выражается приведенной формулой, а его образование происходит по уравнению



$$C_{28}H_{12}O_4+C_4H_3O_2Cl=C_{32}H_{14}O_6+HCl.$$

Водный раствор кали, серная кислота и хлороводород на ацетил-бензоин не действуют; спиртовый раствор кали дает с ним после окончания реакции смесь уксуснокислого и бензойнокислого кали: распадение, подобное распадению бензоил-бензоина.

Крепкая азотная кислота дает с ним смесь двух нитропродуктов в виде густой, прозрачной, почти бесцветной, похожей на терпентин жидкой массы, нерастворимой в воде, наоборот, легко растворимой в алкоголе и еще легче в эфире. Из эфирного раствора осаждается твердое нитротело в форме кристаллических корок[6].

15

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИДИНА

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1858, t. 16, col. 282—284]

Жерар исследовал в 1845 г. продукты, которые образуются из щавелевокислого анилина, если последний нагревать до полного расплавления и до прекращения выделения газа (что происходит примерно при 180° C), и нашел, что образующийся при этом остаток состоит из некоторого количества двух тел, которые он назвал оксанилидом и форманилидом[1].

Два года спустя Дельбо подверг щавелевокислую соль нафталидина[2] перегонке и описал тело, которое образуется при разложении названной

соли нафталидина при нагревании и которое должно быть карбонафталидом[3]. В статье Дельбо (Ann. de chim. et de phys., 3me série. T. XXI, p. 69)[4] сказано, что для получения этого тела лучше всего нагревать двущавелевокислый нафталидин до полного расплавления и полученную массу длительное время кипятить с алкоголем, причем карбонафталид не переходит в раствор. Эти данные кажутся мне маловероятными, так как они не соответствуют аналогии, которую мы находим между анилином и нафталидином во всех проявлениях. Согласно этой аналогии, при указанной обработке щавелевокислого нафталидина должны образовываться оксанафталид и формонафталид, и, действительно, опыт это предположение подтвердил полностью.

Как чистая кислая соль, так и нейтральная проявляют себя одинаково и дают одни и те же продукты, лишь при применении нейтральной соли получают значительно большее количество свободного нафталидина, так же как и большее количество оксанафталида. Если хорошо высушенную кислую соль осторожно и постепенно нагревать в реторте примерно до 200° С, она начинает плавиться и вспучиваться. Последнее происходит вследствие выделения газа, состоящего из некоторого количества окиси углерода и углекислоты, в среднем содержит 1 объем первой и 2 объема второй, одновременно выделяется много водяных паров. Как только содержание реторты полностью расплавится и станет текучим, как масло, нагревание прекращается, и реторта охлаждается, причем жидкий продукт застывает в желтовато-кристаллическую массу, которая обычно составляет до двух третей от количества взятой соли. При экстрагировании этой массы винным спиртом часть ее растворяется и нерастворенным остается тело, состоящее из маленьких чешуек, которые очень плохо растворимы даже в кипящем алкоголе, и немногое растворенное в нем снова выпадает почти полностью в осадок при охлаждении в виде маленьких листочков. В воде это тело, можно сказать, совершенно нерастворимо. Разбавленный водный раствор кали и даже довольно концентрированные кислоты (за исключением азотной кислоты) действуют на это тело очень слабо даже при кипячении. Напротив, спиртовый раствор кали при температуре кипения действует на него легко и из достаточно кипевшей жидкости вода осаждает чистый нафталидин, тогда как в растворе остается щавелевокислый кали. При нагревании тела с концентрированным водным раствором кали (1 часть кали на 3—4 части воды) разложение идет также легко и образовавшийся нафталидин собирается на поверхности жидкости в виде маслянистого слоя.

Анализ тела привел к формуле оксанафталида[5].

0,433 ⟨г⟩ высушенного при 120° С тела дали 1,235 угольной кислоты и 0,190 воды, соответственно 77,78% углерода и 4,87% водорода.

Формула $N_2[C_4O_4,(C_{20}H_7)_2,H_2]$ требует 77,64% углерода и 4,70% водорода.

Оксанафталид плавится примерно при 200° С. Подвергнутый более сильному нагреванию или сухой перегонке, оксанафталид в большей своей части разлагается и превращается в карбонафталид, все же часть оксанафталида избегает разложения, и ее всегда можно обнаружить примешанной к карбонафталиду. Кипячением с винным спиртом можно, однако, карбо-

нафталид получить чистым, так как он гораздо труднее растворим в винном спирте, чем оксанафталид. При превращении оксанафталида в карбонафталид выделяется почти чистая окись углерода и в реторте остается очень небольшой углистый остаток, среди продуктов перегонки можно было обнаружить также следы чистого нафталидина.

Исследуя спиртовую жидкость, в которой оксанафталид остался в качестве нерастворимого осадка, находим, что она содержит тело, легко растворимое в кипящей воде и из этого раствора при охлаждении выпадающее в осадок в виде длинных шелковистых гибких игл белого цвета, на воздухе эти иглы, особенно во влажном состоянии, приобретают розовый оттенок. Это тело очень легко растворяется в винном спирте, плавится при 102° C и без изменения почти полностью перегоняется. Водный, даже разбавленный, раствор кали легко на него действует, причем при кипячении с ним осаждается нафталидин, а в водной жидкости можно с очевидностью показать присутствие муравьиной кислоты. Сильные кислоты при нагревании также легко разлагают это тело. Анализ этого тела приводит к формуле форманафталида.

0,405 ⟨*г*⟩ хорошо высушенного тела дали 1,146 углекислоты и 0,195 воды, соответственно 77,14% углерода и 5,34% водорода.

Формула[6] $N[C_2HO_2,C_{20}H_7,H]$ требует 77,19% углерода и 5,26% водорода.

Описанные опыты доказывают, следовательно, что при нагревании щавелевокислого нафталидина образуются формо- и оксанафталид; последний, однако, распадается при более сильном нагревании и дает карбонафталид. Аналогия в отношении щавелевокислой соли анилина и нафталидина к нагреванию выступает, таким образом, совершенно отчетливо.

17(16)

О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОКСИБЕНЗИДА[1]

[Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, 1860, т. 3, с. 97—108].

При описании моих исследований над *азоксибензидом* и *бензидом* *[3] я заметил, что каждое из этих тел при действии азотной кислоты дает два продукта: один — трудно растворимый в спирте, а другой — относительно легко в нем растворимый. Впоследствии Лёран и Герар изучали продукты действия азотной кислоты на вышеупомянутые тела и описали два продукта для азобензида **: легкорастворимое мононитротело и труднорастворимое динитротело[4]; для азоксибензида они описали только одно труднораствори-

* Bull. phys.-math. de l'Acad, IV, N 90, 1845[2].

** Comptes rendus de l'Acad. de scienc. de Paris. XXIX, 489 и далее; а подробнее в Comptes rendus de trav. de chim., 1849, p. 417 и далее, а также Traité de chimie org. par Gerhardt, III, ⟨1855, p.⟩11—15.

мое тело, которое по их анализу оказалось мононитротелом; о легкорастворимом они ничего не говорят.

Это тело труднее получить в чистом состоянии, нежели труднорастворимое, и его образуется относительно менее; должно умерять действие азотной кислоты на азоксибензид охлаждением и не брать слишком крепкую кислоту; в противном случае получается очень мало этого тела и, сверх того, трудно его отделить от маслянистой или смолистой массы, образующейся вместе с ним. При соблюдении сказанной предосторожности получается всегда одинаковое количество довольно чистого тела, а именно около 25% взятого азоксибензида. Одну часть азоксибензида обливают 5 частями азотной кислоты, уд. в. 1,45; азоксибензид плавится и всплывает на поверхность кислоты в неизмененном виде; при осторожном нагревании он растворяется и начинается реакция, вследствие которой жидкость сама собою сильно нагревается и должна быть хорошо охлаждаема. По окончании реакции вся жидкость застывает в густую массу, от выделившегося твердого тела, массу эту выбрасывают на воронку, чтобы отделить от нее избыток кислоты; оставшееся на воронке должно хорошенько растереть с водою и тщательно промыть, а затем прокипятить 3 или 4 раза с небольшим количеством спирта, недостаточным для растворения всей массы (на 1 часть взятого азоксибензида каждый раз не более 4 частей спирта). При охлаждении слитых с остатка горячих растворов кристаллизуется из них труднорастворимый продукт; если для выкипячения взяты были небольшие количества спирта, то в первой порции к волокнистым кристаллам труднорастворимого тела будут примешаны гораздо большие игольчатые кристаллы легкорастворимого тела, и в таком случае надо прилить еще немного спирту и подогреванием растворить все, и как только при охлаждении, по выделении волокнистых кристаллов труднорастворимого тела, начинают показываться блестящие иголки легкорастворимого, жидкость следует процедить сквозь полотно, слить ее вместе с другими порциями, сцеженными от труднорастворимого, и отогнать около половины спирта, после чего из остатка по охлаждении выделяются кристаллы, но часть тела осаждается в виде маслянистой жидкости, которая, впрочем, скоро превращается в твердую кристаллическую массу. Если полученное таким образом, еще не совершенно чистое тело перекристаллизовать 2 или 3 раза из небольших количеств самого крепкого спирта, то оно получается в чистых кристаллах, по виду и цвету мало отличных от азоксибензида. Из одной части азоксибензида получается несколько более 25% легкорастворимого и около 75% труднорастворимого тела в чистом состоянии.

Кристаллы легкорастворимого тела плавятся при +49° C; при нагревании со спиртом часть их превращается сперва в буровато-маслянистую жидкость, которая при кипячении растворяется в большом количестве; чем более спирта, тем более тела выделяется при охлаждении в жидком виде, впоследствии и выделившаяся сначала маслянистая жидкость застывает в кристаллическую массу.

Эфир и бензол растворяют очень легко это тело и в гораздо большем количестве, нежели спирт. При произвольном медленном выпаривании

бензольного раствора получаются иногда, кроме игольчатых или призматических кристаллов, еще довольно большие 6-сторонние таблички (до одной линии в диаметре), происшедшие из ромбических таблиц притуплением острых углов ромба. Из эфира удавалось получить призматические кристаллы с ромбическим основанием, длиною в дюйм, со сторонами в 1 линию ширины.

При нагревании в реторте тело начинает кипеть и затем вдруг разлагается со вспышкой; в приемник переходит немного маслянистой жидкости, а в реторте остается значительное количество угля.

0,5137 ⟨*г*⟩ чистых кристаллов, высушенных под колоколом воздушного насоса, дали 1,1136 угольной кислоты и 0,1826 воды, что соответствует 59,12% углерода и 3,94% водорода.

0,520 дали 1,1306 угольной кислоты и 0,1810 воды, что соответствует 59,29% углерода и 3,86% водорода.

0,513 тела дали 72 С. С. азота при 0° и 760^{Mm} высоты барометра, что соответствует 17,03% азота.

По этим анализам состав тела будет следующий: $C_{12}H_9(NO_2)N_2O$.

		По вычислению	Найдено по анализу	
C_{12}	144	59,25	59,12	59,29
H_9	9	3,70	3,94	3,86
N_3	42	17,28	17,03	17,03
O_3	48	19,77	19,91	19,82
		100,00	100,00	100,00

из чего видно, что исследованное тело будет мононитротело и по элементарному составу совершенно сходно с образующимся вместе с ним, при действии азотной кислоты на азоксибензид, труднорастворимым телом. Чтобы вернее установить этот факт, я анализировал и труднорастворимый продукт.

Чистое тело, перекристаллизованное несколько раз из спирта, было высушено при 100° С (оно плавится при +153° С).

0,523 ⟨*г*⟩ этого тела дали 1,138 угольной кислоты и 0,183 воды, что соответствует 59,34% углерода и 3,88% водорода.

0,472 тела дали 65 С. С. азота при 0° и 760^{Mm} высоты барометра, что дает 7,29% азота.

Из этого анализа выводится формула: $C_{12}H_9N_3O_3$.

Следовательно, мы получаем из азоксибензида при действии на него азотной кислоты два тела одного и того же элементарного состава, но совершенно различных физических свойств: я назову труднорастворимое тело *нитро-азоксибензидом*, а легкорастворимое — *изонитро-азоксибензидом*.

Интересно было теперь узнать, как эти тела содержатся при действии на них различных реагентов и к каким они способны преобразованиям? Спиртный раствор сернистого аммония превращает нитро-азоксибензид

в органическую щелочь; следовательно, это нитротело содержится так же, как и большая часть других нитротел. Полученная из него щелочь легко растворяется в спирте, воде и бензоле и с кислотами дает довольно прочные соединения; с серной кислотой, напр<имер>, получается соль, кристаллизующаяся белыми блестящими чешуйками, которая очень трудно растворяется в спирте, несколько легче — в воде.

Спиртовый раствор сернистого аммония восстанавливает также и легкорастворимый *изонитро-азоксибензид*, причем, однако же, получается тело, совершенно нерастворимое в воде и не дающее соединений с кислотами. Оба эти тела образуются через восстановление при выделении серы, но количества сей последней неодинаковы, а именно: при восстановлении *нитро-азоксибензида* выделяется на $^1/_3$ более серы, нежели при восстановлении *изонитро-азоксибензида*. На один пай[5] первого тела выделяются 3 пая серы, как и при большей части случаев восстановления нитротел (т. е. при замещении группы NO_2 группой NH_2); на один же пай второго тела получаются 2 пая серы.

Продукт восстановления *изонитро-азоксибензида* посредством сернистого аммония получается в чистом виде следующим образом: когда сернистый аммоний не действует более на кипящий спиртный раствор *изонитро-азоксибензида*, сцеживают жидкость с выделившейся серы и продолжают еще кипятить до тех пор, пока не улетучится большая часть аммиака; если теперь выделится еще сера, то жидкость с нее сливают и смешивают с водой, от чего она мутится, и через некоторое время из нее оседают кристаллы, которые очищают перекристаллизованием из слабого спирта (35—40%); хотя такой спирт даже при кипячении мало растворяет этого тела, но зато он почти ничего не растворит маслянистого красно-бурого вещества, образовавшегося как посторонний продукт и от которого, равно как и от небольшого количества серы, трудно отделаться, если брать для перекристаллизования крепкий спирт. Растворяя полученные таким образом из слабого спирта кристаллы в 3 частях крепкого кипящего спирта, по охлаждении получаем довольно чистый продукт, а именно: при медленной кристаллизации из крепкого спирта — в виде длинных тонких блестящих иголок светло-желтого цвета; при быстрой же кристаллизации, в особенности из слабого спирта, — в виде узеньких зубчатых листочков с металлическим блеском, светло-желтого цвета. В горячем крепком спирте это тело растворяется во всякой пропорции, в холодной и кипящей воде почти не растворяется. Эфир, бензол и горная нефть его также хорошо растворяют; в кислотах оно легче растворяется, нежели в воде; раствор этого тела в соляной или уксусной кислоте от прилития воды мутится и тело выделяется в неизменном виде. Кристаллических соединений с кислотами не удалось получить. Азотная кислота, в особенности крепкая, также легко растворяет тело, причем не выделяются красные пары даже при нагревании, только не до кипения. Если растворить 1 часть тела при осторожном нагревании в 8 частях азотной кислоты удельного веса 1,45, не содержащей азотистой кислоты, то при охлаждении в растворе образуются игольчатые кристаллы; их выбрасывают на воронку, высушивают на кирпиче и растворяют в горячем спирте, из которого по ох-

лаждении получаются желтые, длинные, сильно блестящие и иризирующие, плоские иголки. Если смешать стекшую азотную кислоту с водой, то она замутится и из нее осядет твердое тело, которое после промытия водой и перекристаллизования из спирта получается в желтых иголках, но по виду не похожих на вышеописанные; те и другие почти нерастворимы в воде и довольно легко растворяются в спирте. Если усилить действие азотной кислоты на наше тело сильным разогреванием, то получаются продукты, совершенно не похожие па предыдущие, а именно смолистое вещество, которое в азотной кислоте и в спирте легко растворяется, и другое тело, в азотной кислоте и спирте очень трудно растворимое.

Тело, полученное восстановлением *изонитро-азоксибензида,* плавится при +85° С, превращаясь притом в желтую жидкость, которая при охлаждении тотчас же опять застывает; если же поднять температуру гораздо выше, чем точка плавления, то оно не так скоро опять превращается в кристаллическую массу, но долго остается жидким и прозрачным, даже при температуре гораздо ниже точки плавления. При весьма сильном нагревании расплавленная масса буреет и начинает кипеть, причем перегоняется маслянистая, бурая, даже черная жидкость. Этот продукт перегонки вскоре застывает в твердое кристаллическое тело, которое растворяется легко в горячем спирте, причем раствор принимает желтый цвет и небольшое количество черного вещества остается нерастворенным. Из раствора при охлаждении кристаллизуются длинные, едва желтоватые иголки, легко растворимые в спирте, труднее, однако же, того тела, из которого они произошли действием жара; в реторте остается незначительное количество угля.

Тело, получаемое при восстановлении *изонитро-азоксибензида* посредством сернистого аммония, имеет формулу: $C_{12}H_9N_3O$.

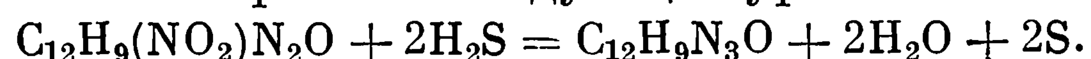
0,5054 ⟨*г*⟩ высушенного под колоколом воздушного насоса тела дали 1,2666 угольной кислоты и 0,207 воды, что соответствует 68,34% углерода и 4,55% водорода.

0,3685 тела дали 0,923 угольной кислоты и 0,150 воды, что соответствует 68,30% углерода и 4,52% водорода.

0,525 тела дали 81 С. С. азота при 0° С и 760 *Мт* высоты барометра, что отвечает 19,38% азота.

		По вычислению	Найдено по анализу	
C_{12}	144	68,24	68,34	68,30
H_9	9	4,26	4,55	4,52
N_3	42	19,90	19,38	19,38
O	16	7,60	7,73	7,80
		100,00	100,00	100,00

Следовательно, анализ (с которым согласно и количество серы, выделившейся при восстановлении) показывает, что тело это произошло из *изонитро-азоксибензида* при выделении 2 паев кислорода без замещения их водородом, как это выражает следующее уравнение [6]:



$$C_{12}H_9(NO_2)N_2O + 2H_2S = C_{12}H_9N_3O + 2H_2O + 2S.$$

Такое исключение при образовании этого тела, по-моему, заслуживает внимания, и потому я намерен заняться исследованием некоторых тел,

происходящих как из этого тела, так и из *изонитро-азоксибензида*[7]. Теперь же, в заключение, упомяну только о действии спиртного раствора едкого кали на *изонитро-азоксибензид*.

При обливании 1 ч. этого тела спиртным раствором 1 ч. едкого кали в 8 ч. спирта оно тотчас же плавится и при кипячении растворяется с грязно-зеленым цветом; жидкость вследствие происходящей в ней реакции сама собой продолжает кипеть, принимает красно-бурый цвет и издает запах, свойственный смеси нитро-бензида со спиртным раствором едкого кали. Продолжая кипятить до тех пор, пока выделится маслянистое или смолистое тело, и промыв его водой, получим густую, бурую, дегтю подобную массу, которая превращается через несколько времени в твердое тело. Если разгорячить это тело в реторте выше точки кипения, то сперва перегоняется немного воды, затем в расплавленной массе начинается новая реакция, вследствие которой она сильно нагревается и даже при самом осторожном регулировании огня обыкновенно переходит из реторты, причем выделяется пахучий газ. По окончании этой реакции перешедшее в приемник сливают назад в реторту и перегоняют снова, причем получается кристаллическая, оранжевого цвета масса, пропитанная небольшим количеством маслянистого тела; отжав последнее и перекристаллизовав из спирта, получим новое тело в виде тонких, узеньких, длинных листочков желтоватого цвета, очень похожих на *нитранилин*, но нерастворимых в воде и средней реакции. Из 10 ч. *изонитро-азоксибензида* получается около 4 ч. этого тела; если же прямо перегнать *изонитро-азоксибензид* со спиртным раствором едкого кали до конца, то этого тела получается гораздо менее. Маслянистая жидкость, образующаяся вместе с кристаллическим телом, не имеет основных свойств; при перегонке в реторте остается много угля[8].

Замечу еще, наконец, что из продуктов действия азотной кислоты на *азобензид* не только труднорастворимое динитротело, но и легкорастворимое, которое, по анализу Лёрана и Герара, оказалось мононитротелом, при действии восстановляющих веществ дает органическую щелочь.

18

О БЕНЗИЛЕ[1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1861, t. 3, col. 68—74]

Известно, что бензоин под влиянием окисляющих веществ (например, хлора и азотной кислоты), теряя водород, легко превращается в бензил; это чистая реакция, которая идет по уравнению $C_{14}H_{12}O_2-H_2=C_{14}H_{10}O_2$.

Я нашел, что и обратное получение бензоина из бензила происходит очень легко; при этом также имеет место чистая реакция, никаких побочных продуктов не образуется и из взятого количества бензила получается соответствующее количество бензоина.

Бензил довольно легко растворяется в крепкой уксусной кислоте, и процесс превращения идет в этом растворе с помощью металлического железа. На 1 часть бензила, растворенного в 6 частях уксусной кислоты уд. в. 1,065, берут от 1 до 2 частей железа и кипятят до тех пор, пока жидкость почти не застынет вследствие образования в ней мелких белых игл бензоина; тогда необходимо лишь слить кашеобразную массу с оставшегося железа, промыть после охлаждения водой и перекристаллизовать из алкоголя, чтобы иметь совершенно чистый бензоин со всеми его свойствами, благодаря которым легко убедиться, что это не какое-либо другое тело.

В алкогольном растворе бензил также очень легко дает бензоин при действии хлороводородной кислоты и цинка. Когда я одну часть бензила растворял в 4 частях горячего 85%-ного алкоголя, добавил к этому раствору сначала приблизительно 1 часть мелкогранулированного цинка, а затем постепенно небольшими количествами 1 часть крепкой хлороводородной кислоты и нагрел, я получил из раствора при условии, что реакция зашла не слишком далеко, чистый бензоин в количестве, соответствующем взятому бензилу.

В моих предшествующих работах[2] я указывал на то, что бензоин содержит водород, за счет которого происходит сочетание бензоина и соединений хлора с кислотными группами, т. е. молекула водорода в бензоине может легко быть замещена кислотными группами, в то время как образующийся при потере водорода бензил вступать в эту реакцию уже не способен. Подвергая бензил действию различных тел, я пришел к убеждению, что водород в нем образует внутренне связанную группу[3], за счет которой больше не идет ни одна реакция, и что пятихлористый фосфор замещает в нем не водород, а непосредственно кислород. Это чистая реакция, протекающая по уравнению



$$C_{14}H_{10}O_2 + PhCl_5 = C_{14}H_{10}OCl_2 + PhCl_3O.$$

16 *г* совершенно чистого, дважды из алкоголя и эфира перекристаллизованного бензила помещаются вместе с 17 *г* пятихлористого фосфора* в реторту и все это нагревается до расплавления бензила, когда начинается реакция с образованием хлорокиси фосфора; никаких следов хлороводородной кислоты не замечено. После окончания реакции получается желтоватая жидкость, которая после удаления всей хлорокиси фосфора и после промывания сначала горячей и затем холодной водой застывает в твердую кристаллическую массу. Промытое до исчезновения кислой реакции в промывной воде и затем хорошо высушенное белое тело весило 20 *г*, а по вышеприведенному уравнению следовало бы получить 20,190 *г*; я эту операцию повторял много раз и всегда получал тот же результат. Если за один раз взять большее количество бензила, например 64 *г*, то надо соблю-

* Формула требует на 210 частей бензила 209 частей пятихлористого фосфора, однако лучше последнего брать несколько больше, так как иначе под конец реакции надо будет очень сильно подогревать, в результате чего смесь принимает коричневую окраску, часть охлоренного тела изменяется и возникает хлористый бензоил, чье присутствие тотчас же обнаруживается по запаху.

дать осторожность при нагревании и для ускорения операции нагревать не слишком сильно.

Полученное белое тело, которое мы назовем хлористым бензилом[4], легко растворяется в эфире и притом быстрее и в большем количестве в кипящем, чем в холодном; в последнем растворяется почти одинаковая часть по весу. Из эфирного раствора оно выкристаллизовывается при выпаривании при обыкновенной температуре в больших бесцветных прозрачных кристаллах, которые образуют очень толстые (2—3 линии), но обычно короткие четырехсторонние ромбические призмы и шестисторонние призмы, возникающие из ромбических. Тонкие кристаллы, осаждающиеся при охлаждении насыщенного при нагревании эфирного раствора, имеют вид ромбических пластинок.

В алкоголе тело растворяется труднее, чем в эфире, и в 10 частях 83%-ного холодного винного спирта остается растворенной примерно 1 часть; горячий алкоголь растворяет этого тела гораздо больше, а именно 83%-ный алкоголь почти равную часть, в более крепком или более слабом алкоголе растворяется соответственно больше или меньше. Кристаллы, осажденные из алкогольного раствора, мельче осажденных из эфира, но имеют ту же самую форму, т. е. это либо ромбические пластинки, либо ромбические призмы; из горячего концентрированного раствора осаждается всегда первая форма.

В воде, как в холодной, так и в кипящей, тело нерастворимо. Оно плавится при +71° С; если оно расплавлено под слоем воды или алкоголя, оно долго остается жидким, иногда даже еще при охлаждении до обыкновенной температуры. На воздухе оно начинает приблизительно при +65° С кристаллизоваться в виде больших листовидных ромбических пластинок; если оно было перегрето, то остается еще жидким и при пониженных температурах. При перегонке оно распадается и получается жидкий продукт, который, между прочим, содержит хлористый бензоил.

Элементарный анализ хлористого бензила ведет к формуле $C_{14}H_{10}OCl_2$.

I. 0,687 *г* дали при сожжении с известью 0,744 *г* хлористого серебра = 26,78% хлора.

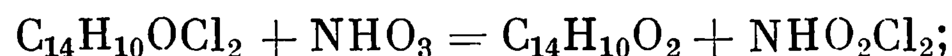
II. 0,880 *г* дали 0,950 хлористого серебра = 26,70% хлора.

III. 0,521 *г* дали 1,207 *г* углекислоты = 63,14% углерода и 0,183 *г* воды = 3,90% водорода.

		Вычислено	Найдено
C_{14}	168	63,39	63,14
H_{10}	10	3,77	3,90
O	16	6,05	—
Cl_2	71	26,79	26,78 и 26,70
	265	100,00	

В крепкой азотной кислоте при нагревании хлористый бензил растворяется довольно легко; если кипятить этот раствор или, лучше, хлористый бензил с не слишком крепкой азотной кислотой, то выделяется много красных паров и после смешения с водой выпадает чистый бензил, который легко распознать по его кристаллической форме, его физическим свойствам

и его отношению к алкогольному раствору едкого кали. Эта реакция может быть поэтому для хлористого бензила и бензила выражена следующим уравнением [5]:



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + NHO_3 = C_{14}H_{10}O_2 + NHO_2Cl_2;$$

эта реакция чистая, и количество полученного бензила, если взята не слишком крепкая кислота и не слишком долго шло нагревание, соответствует взятому хлористому бензилу. При одном опыте 4 *г* хлористого бензила дали 3,150 *г* бензила, а расчет требует 3,169 *г*. Алкогольный раствор азотнокислого серебра оказывает такое же действие, причем осаждается хлористое серебро, но медленнее и при продолжительном кипячении; другие соли серебра, так же как и алкогольный раствор уксуснокислого свинца, не обнаруживают, кажется, никакого действия даже при температуре кипения алкоголя.

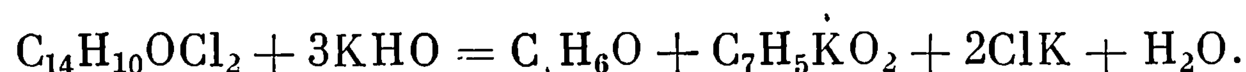
Заслуживает внимания действие едкого кали на хлористый бензил; если смешать их горячие алкогольные растворы, то из смеси при охлаждении выкристаллизовывается бензойнокислый кали, при смешении раствора с водой осаждается, однако, маслянистое тело, обладающее всеми свойствами масла горьких миндалей.

Если взять холодный раствор 1 части охлоренного тела в 4 частях алкоголя и 2 частях эфира (последний я взял лишь для того, чтобы не иметь слишком много алкогольной жидкости) и также холодный раствор едкого кали в пропорции на $C_{14}H_{10}OCl_2$ не более 3KHO и на 1 часть кали от 2 до 3 частей алкоголя, то при смешении этих растворов происходит разогревание, однако настолько незначительное, что жидкость, несмотря на то что в ней содержится эфир, не закипает; смесь приобретает желтоватую окраску, и щелочная реакция еще не исчезает даже спустя несколько часов; однако после отгонки эфира током углекислоты и смешения затем жидкости с водой обнаруживается, что охлоренное тело исчезло, по крайней мере вода осаждает маслянистое тело, и, следовательно, разложение происходит и на холоду. Если взять слишком мало кали, то в осадке, оставшемся после перегонки маслянистого тела с водой, имеется некоторое количество неразложившегося хлористого бензила.

Если взять горячий алкогольный раствор хлористого бензила, смешать его с достаточным количеством алкогольного раствора едкого кали и ускорить нагреванием спокойно идущее взаимодействие обоих тел, находим, что через некоторое время щелочная реакция жидкости почти исчезла; если прилить теперь равное количество воды и отогнать большую часть алкоголя при возможно низкой температуре, то всегда получается количество маслянистой жидкости, составляющее почти 40% от веса разложившегося хлористого бензила. Водная жидкость, из которой осаждено это масло, содержит калийную соль кислоты, кристаллизующейся при осаждении из горячего раствора азотной кислотой и обладающей всеми свойствами бензойной кислоты; для идентификации ее я определил содержание серебра в ее серебряной соли.

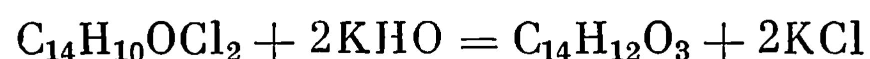
0,537 *г* серебряной соли, выкристаллизованной из горячего раствора, дали 0,253 *г* серебра = 47,11%; бензойнокислая соль, согласно расчету, должна содержать 47,16%.

Из 100 частей подвергшегося разложению охлоренного тела получено до 45 частей этой кислоты; хлор остается в растворе и может быть в нем определен даже количественно. Маслянистая жидкость представляет собой чистое масло горьких миндалей, как можно легко в этом убедиться при сравнении всех свойств обоих тел. Точка кипения, растворимость, соединение с сернистокислым натроном, способность к превращению в бензойную кислоту и, в конечном итоге, в бензоин, из которого получается бензил и бензиловая кислота,— все это не оставляет сомнения в тождестве масла, полученного по вышеуказанной реакции, с маслом горьких миндалей. При весовом определении бензойной кислоты, появляющейся при разложении хлористого бензила едким кали, и этого масла учтена их известная степень растворимости в воде. Принимая во внимание свойства и количества тел, образующихся при указанной реакции, ее можно выразить следующим уравнением:



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 3KHO = C_7H_6O + C_7H_5KO_2 + 2ClK + H_2O.$$

Само собою разумеется, что, если взять едкого кали больше, чем указано выше, и алкогольную жидкость кипятить чересчур долго, масло горьких миндалей вследствие известной реакции исчезает[6]. Полного разложения по уравнению[7]



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2KHO = C_{14}H_{12}O_3 + 2KCl$$

мне не удалось добиться; даже при очень малых количествах едкого кали всегда получалась бензойная кислота. Тело состава $C_{14}H_{12}O_3$ не было получено, осаждавшаяся маслянистая жидкость давала при перегонке масло горьких миндалей, а осадок содержал хлор.

Водный аммиак на хлористый бензил не действует. Реакция алкогольного аммиака, по-видимому, очень сложна и идет нелегко, так что большая часть хлористого бензила, растворенного в горячем алкогольном аммиаке, при охлаждении выкристаллизовывается снова без изменения, хотя раствор кипятился долгое время.

19

О ВВЕДЕНИИ ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1861, t. 3, col. 529—531]

16 ноября прошлого года я имел честь доложить Академии работу о бензиле, которая появилась в вышедшем 31 декабря Бюллетене[1] и оттуда была перепечатана в № 12 «Chemischen Zentralblattes» от 13 марта; в этой работе описано как чистая реакция прямое введение водорода в органические тела при превращении бензила в бензоин посредством хлороводородной кислоты и цинка. Ни идея, ни сам факт такого введения не

новы, потому что, например, такими реакциями являются превращения азобензида в бензидин и ацетилена в маслородный газ[2]. Теперь же я читаю в только что полученной и вышедшей 3 апреля апрельской тетради «Annalen der Chemie und Pharmacie» на с. 122 «Письменное сообщение» профессора Кольбе[3], в котором он указывает, что с недавних пор занимается *новым рядом опытов*, имеющих целью *прямое введение* водорода в *бедные водородом* органические соединения посредством соляной кислоты и амальгамы натрия. В этом сообщении не приведено еще ни одного конкретного случая прямого введения водорода в органические соединения, но обсуждается действие соляной кислоты и натрия на бензойную кислоту, и это вынуждает меня доложить Академии еще не законченную работу о введении водорода в бензоин, полученный из бензила той же самой реакцией, так же как и о действии соляной кислоты и цинка на масло горьких миндалей. В моей последней работе (Bulletin T. III, pag. 68—74) указано, что при действии хлороводородной кислоты и цинка на алкогольный раствор бензила выкристаллизовывается бензоин, *если реакция не заходит слишком далеко*[4]; если же реакции позволить идти дальше, т. е. распространиться также на образовавшийся бензоин, то последний превращается в новое вещество. Очень легко удавалась мне эта операция, если я к доведенному до кипения раствору 1 части бензоина в примерно 3—4 частях 75%-ного алкоголя добавлял 1 часть насыщенного солянокислым газом 85%-ного алкоголя и затем постепенно вводил $^1/_2$ часть мелко измельченного цинка. Когда вызванная им бурная реакция заканчивалась, я добавлял еще $^1/_2$ часть насыщенного хлороводородом алкоголя, кипятил жидкость до уменьшения ее объема наполовину, сливал затем с оставшегося нерастворимым цинка и смешивал с водой, причем выпадало маслянистое тело, которое вскоре застывало в кристаллическую массу. Перекристаллизацией из алкоголя это тело получено в чистом состоянии; выход отвечает по меньшей мере количеству взятого бензоина. Новое тело можно перегонять в малых количествах (примерно до 8 *г* за раз) без того, чтобы происходило значительное разложение, и поэтому перегонку можно использовать для его очистки. В кипящем крепком алкоголе это тело растворимо почти в любом отношении; в эфире оно также очень легко растворимо, а в воде нерастворимо. Из алкоголя оно выкристаллизовывается в ромбических пластинках; при 55° С плавится. По составу оно отличается от бензоина бо́льшим содержанием водорода, однако определить с помощью элементарного анализа число введенных молекул водорода необычайно трудно, и я должен поэтому для исследования продуктов превращения найти для себя прибежище[5]. Пока же я установил, что при действии азотной кислоты возникают два продукта: одно — белое тело, растворимое в воде, кристаллизующееся в виде листочков, и другое — в воде нерастворимое, кристаллизующееся из алкоголя в виде тонких желтых игл. При насыщении бромом гидрогенизированный бензоин дает какое-то кристаллическое тело[6].

Если растворить масло горьких миндалей в алкоголе, насыщенном солянокислым газом, добавить цинк и кипятить смесь после того, как бурная реакция закончится, то на дне сосуда оседает тяжелое маслянистое

тело, которое при охлаждении становится твердым и напоминает по свойствам смолу. В алкоголе оно почти нерастворимо, напротив, в эфире легко растворимо, и из этого раствора при самопроизвольном испарении эфира часть выпадает в виде бесцветных кристаллических групп, отдельные экземпляры которых имеют, как кажется, трехгранные заострения; остальная часть оседает в виде маслянистой массы, в которой со временем образуются такие кристалы. Таким образом, эта реакция подобна описанной г-ном Кольбе, только мой продукт не содержит растворимого в водном едком кали вещества, которое составляет бо́льшую часть продукта, полученного г-ном Кольбе действием натрия и соляной кислоты на бензойную кислоту [7].

20

О ГИДРОБЕНЗОИНЕ, ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА ГОРЬКОМИНДАЛЬНОЕ МАСЛО

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1862, t. 5, col. 21—25]

В моей заметке о введении водорода в органические соединения (Bulletin de l'Ac. Imp., T. III, p. 529, 1861) [1] я уже коротко упомянул о действии, которое оказывают цинк и хлороводород на горькоминдальное масло. Теперь я хочу описать продукт этого действия и лучший способ его приготовления. Четыре части чистого, свободного от синильной кислоты горькоминдального масла растворяется в шести частях 85%-ного алкоголя и добавляется еще четыре части алкоголя той же крепости, предварительно насыщенного солянокислым газом. Затем осторожно добавляется одна часть мелкозернистого цинка, смесь сильно нагревается, она принимает желтую или зеленовато-желтую окраску, однако никакого выделения газообразного водорода не заметно, не считая того, что над цинком образуется как бы белое облако из чрезвычайно мелких пузырьков, из которых все же лишь очень немногие достигают поверхности жидкости. Если операцию проводить со значительными количествами и весь цинк всыпать сразу, то саморазогревание может вызвать бурное кипение и вспенивание; этого, впрочем, следует избегать, потому что в таком случае, кроме главного продукта, образуется в значительном количестве и побочный продукт. После окончания реакции смесь нагревается до кипения и охлаждается, причем обычно оседает небольшое количество плотного масла. Если запах горькоминдального масла еще не совсем исчез,— что зависит как от степени насыщения алкоголя солянокислым газом, так и от энергии, с которой происходит первоначальное самопроизвольное разогревание взаимодействующих количеств, и от уменьшения подогревания извне,— к жидкости прибавляется немного эфира с целью растворить легко растворимое

в эфире и, напротив, трудно растворимое в алкоголе маслянистое тело, которое обволакивает цинк и препятствует действию на него соляной кислоты. Когда это достигнуто, добавляется еще примерно одна часть алкоголя, насыщенного солянокислым газом, и, если необходимо, еще немного цинка, после этого нагревают и кипятят, пока еще идет реакция. После этого жидкость смешивают с водой, которой берут в 3—4 раза больше, чем было горькоминдального масла; в результате осаждается маслянистое или смолистое тело, которое при охлаждении застывает вскоре в твердую довольно жесткую кристаллическую массу, а жидкость заполняется кристаллами. Отделяют твердое тело от жидкости, тщательно омывают его и помещают между фильтровальной бумагой, которая поглощает пропитывающее кристаллы маслянистое тело, обладающее своеобразным, напоминающим бензойный эфир, но вместе с тем резким и раздражающим глаза запахом. Если операция была проведена хорошо, получают обычно высушенной массы примерно три четверти по весу от взятого горькоминдального масла. Кроме того, еще остается всегда некоторое ее количество растворенной в водной жидкости, а именно тем больше, чем больше было взято алкоголя. Эту часть можно выделить упариванием или отгонкой винного спирта, но продукт оказывается не таким чистым, как полученный из воды. На фильтровальной бумаге также задерживается часть твердого тела, так как оно легко растворимо в маслянистом продукте.

Твердое тело легко растворимо в эфире, особенно горячем, еще легче, однако, в кипящем алкоголе, и можно сказать, что расплавленное тело смешивается с горячим алкоголем во всех отношениях, образуя с ним однородную жидкость. Если отжатая между фильтровальной бумагой масса достаточно тверда и белого цвета, ее можно тотчас же перекристаллизовать из алкоголя. Однако она содержит много маслянистых продуктов, вследствие чего приобретает грязно-зеленый цвет (что бывает особенно тогда, когда взято горькоминдальное масло, содержащее синильную кислоту, и реакция проводится недостаточно осторожно или если для работы взяты слишком большие количества, а нагревают слишком сильно или кипятят слишком долго).

В таком случае лучше тело растворить в возможно малом количестве кипящего эфира, при последующем охлаждении твердое тело оседает в виде маленьких зерен, которые отмывают холодным эфиром в воронке, закупоренной асбестом. Перекристаллизацией из алкоголя это тело получают в виде ромбических пластинок, в значительной степени растянутых по длине и по ширине, если они осаждены из слабого алкоголя, в котором при нагревании до кипения тело довольно легко растворимо, в воде оно также немного растворимо. При нагревании до +130° С тело плавится в бесцветную или слабо окрашенную в желтоватый цвет жидкость, ее точка кипения лежит выше 300° С. Если перегонять нечистый препарат, то получают маслянистый желтоватый дистиллят с особенным слабым запахом. В воде он нерастворим, в алкоголе трудно растворим, в эфире растворим легко, и из дистиллята никаких кристаллов не выпадает. Напротив, при перегонке чистого продукта дистиллят застывает, особенно если взяты малые количества и нагревание не слишком сильно, в кристаллическую

массу, которая состоит из неизменившегося тела лишь с небольшой примесью маслянистого продукта.

Согласно анализу, состав нового тела отвечает формуле

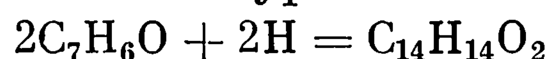
$$C_{14}H_{14}O_2.$$

0,4497 *г* высушенного при +100° тела дали 0,2675 воды и 1,2900 углекислоты, что соответствует 6,60% водорода и 78,23% углерода.

0,667 *г* высушенного тела дали 0,395 воды и 1,923 углекислоты, что соответствует 6,57% водорода и 78,62% углерода.

		Вычислено	Найдено	
C_{14}	168	78,50	78,23	78,62
H_{14}	14	6,54	6,60	6,57
O_2	32	14,96		
		100,00		

Следовательно, в соответствии с уравнением



$$2C_7H_6O + 2H = C_{14}H_{14}O_2$$

две молекулы горькоминдального масла с двумя молекулами водорода соединились в молекулу нового тела.

Разложение, которое претерпевает новое тело при перегонке, не позволило определить удельный вес его пара, но как высокая точка кипения, так и описанное далее отношение к окисляющим телам указывают, что при его образовании действительно произошло удваивание молекулы горькоминдального масла, и поэтому новое тело можно назвать гидробензоином [2]. Окисляющие тела превращают его чрезвычайно легко в бензоин, реакция совершенно чистая, и не образуется никаких побочных продуктов. Если залить гидробензоин двойным по весу количеством азотной кислоты удельного веса около 1,36, то при обычной температуре не происходит никакого взаимодействия, при умеренном же нагревании начинается выделение красных паров, смесь самопроизвольно нагревается сильнее, твердое тело плавится и собирается на поверхности жидкости. После сильного встряхивания расплавленное тело резко вспенивается и внезапно превращается в твердую белую кристаллическую массу, что происходит без понижения температуры.

Образовавшаяся масса, которая в кипящей воде не плавится, в винном спирте растворяется нелегко, а в эфире еще труднее, есть не что иное, как чистый бензоин. Его вес почти равен весу исходного гидробензоина. Само собою разумеется, что, если взять более крепкую азотную кислоту и смесь нагревать долго, будет получен бензил, а не бензоин, так как последний крепкой азотной кислотой легко переводится в первый.

Гидробензоин никак не изменяет ни водный, ни алкогольные растворы кали. Чистый препарат неоднократно кипятился с алкогольным раствором кали так долго, пока жидкость не разделялась на два слоя, и все же верхний слой состоял из неизмененного гидробензоина с примесью небольшого количества винного спирта и кали, а нижний — из водного раствора кали и небольшого количества растворенного гидробензоина. Никаких следов потери последнего не было. Эта устойчивость гидробензоина по отношению к едкому кали весьма достопримечательна.

21

О ДЕЗОКСИДИРОВАННОМ БЕНЗОИНЕ, ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА БЕНЗОИН

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences Saint-Pétersbourg, 1863, t. 5, col. 529—534]

В моей заметке о действии водорода на органические соединения (Bull., T. III, p. 529) [1] я упомянул, что при действии цинка и соляной кислоты на бензоин возникает особое тело. К тому, что там сообщалось о способе получения и свойствах этого тела, необходимо добавить следующее.

Если для получения этого тела взять бензоин, в совершенстве очищенный перекристаллизацией или, лучше, перегонкой с последующей кристаллизацией из алкоголя, то к главному продукту реакции оказывается примешанным лишь небольшое количество маслянистого, едкого, но не сильно пахнущего тела. Эту примесь можно полностью отделить от главного продукта перекристаллизацией из эфира и алкоголя, что, впрочем, сделать нелегко. Хотя главный продукт перегоняется легче, чем бензоин, но все же при каждой перегонке небольшое количество его разлагается. Если совершенно очищенный перекристаллизацией этот продукт перегонять небольшими порциями, то все же образуется примесь маслянистого тела. Перекристаллизацией из эфира и алкоголя его легче отделить, чем ранее упомянутое маслянистое тело, которое образовывалось при действии водорода на бензоин вместе с главным продуктом.

Хорошо очищенный, перегнанный продукт белого цвета; в капиллярных трубочках он плавится при 45° С, а в больших количествах — при значительно более высокой температуре. Опущенный в расплавленное тело термометр показывает, что при 55° С на стенках сосуда появляются кристаллы, пронизывающие всю массу, а при 53° С вся масса застывает. Расплавленное тело представляет собою прозрачную бесцветную жидкость, которая при охлаждении застывает в кристаллическую совершенно белую массу. Полученная медленным охлаждением из довольно большого количества, эта масса обладает слоистой структурой. Тело легко растворяется в эфире и холодном алкоголе; при кипении даже 72%-ный винный спирт растворяет его почти в любом количестве. Кипящая вода также немного растворяет его. Если раствор тела в слабом винном спирте кипятить до полного улетучивания алкоголя, то большая часть растворенного тела выпадает в осадок в виде масла и в кипящей водной жидкости остается растворенным лишь остаток, который при охлаждении полностью оседает в виде тонких плоских игл, напоминающих бензойную кислоту, или в виде тонких довольно широких листочков.

Согласно нескольким анализам неперегнанного и, как я позднее убедился, недостаточно очищенного перекристаллизацией тела, мне казалось, что оно по своему составу отличается от бензоина бо́льшим содержанием водорода, однако в действительности это оказалось не так. Новые анализы

были проведены с перегнанным, совершенно белым телом, застывающим после плавления в такую же белую массу, из алкогольного раствора которого выпадают кристаллы, ни при обычной температуре, ни при плавлении не обладающие запахом. Эти анализы привели к следующим результатам.

0,414 ⟨*г*⟩ расплавленного и под колоколом воздушного насоса охлажденного над серной кислотой тела дали 1,300 углекислоты и 0,230 воды, что отвечает 85,63% углерода и 6,17% водорода.

0,417 вновь приготовленной порции тела дали 1,493 углекислоты и 0,270 воды, что отвечает 85,54% углерода и 6,30% водорода.

0,362 неперегнанного, но перекристаллизацией из эфира и алкоголя возможно лучше очищенного тела дали 1,136 углекислоты и 0,209 воды, что отвечает 85,58% углерода и 6,41% водорода.

Из всех этих анализов можно вычислить формулу $C_{14}H_{12}O$:

		Вычислено		Найдено	
C_{14}	168	85,71	85,63	85,54	85,58
H_{12}	12	6,12	6,17	6,30	6,41
O	16	8,17	8,20	8,16	8,01
	196	100,00	100,00	100,00	100,00

Таким образом, это тело в соответствии с его составом можно назвать дезоксидированным бензоином[2]. Водный и спиртовый растворы едкого кали его не изменяют. При кипячении со спиртовым раствором кали до разделения раствора на два слоя и последующем смешении его с водой обнаруживается, что первоначальное тело ни в качественном, ни в количественном отношении не изменилось.

Раствор тела в хлористом бензоиле (4 части первого на 3 части последнего) и на холоду не дает никаких кристаллов. При обработке жидкого продукта спиртовым раствором кали получают неизмененный дезоксидированный бензоин в прежнем количестве.

Бром легко действует на дезоксидированный бензоин. При постепенном прибавлении брома к расплавленному телу каждая капля брома вызывает сильное вскипание вследствие улетучивания образующейся бромоводородной кислоты. Особенно сильного повышения температуры при этом не наблюдается. Некоторое время тело остается жидким, но вдруг при новом добавлении брома сильно вспенивается и застывает в кристаллическую массу, причем температура при этом не падает. Умеренным нагреванием эту массу можно освободить от избытка брома и образовавшегося во время реакции бромоводорода; при этом, однако, следует избегать повышения температуры до плавления массы. Из двух частей дезоксидированного бензоина получают несколько больше $3^1/_2$ частей твердого бромсодержащего продукта, однако обработав сначала эфиром, а затем холодным алкоголем этот слегка желтоватый продукт, получают из него примерно 3 части совершенно белого цвета, а из окрашенного в желтый цвет эфирно-спиртового раствора осаждаются белые ромбические призмы. Одна часть бромсодержащего тела растворяется в 8 частях кипящего

85%-ного алкоголя, и раствор имеет желтый цвет, даже если взятое тело было совершенно бесцветно; при охлаждении горячего раствора в виде белых ромбических призм осаждается более $^9/_{10}$ растворенного тела. В холодном эфире тело растворяется значительно легче, чем в холодном алкоголе, но в воде оно нерастворимо. В капиллярной трубке тело плавится при 87° С в бесцветную жидкость, однако при значительном перегреве легко приобретает коричневый цвет и запах брома; при перегонке улетучиваются пары брома и большая часть тела разлагается.

При смешивании алкогольного раствора бромсодержащего тела с алкогольным же раствором азотнокислого серебра выделяется бромистое серебро и из пожелтевшей жидкости выкристаллизовывается бензил.

Спиртовый раствор кали разлагает бромсодержащее тело при слабом нагревании легко, а при кипячении — еще легче, причем раствор от начала до конца реакции остается окрашенным в желтый цвет; если бромсодержащее тело взято в достаточном количестве, раствор приобретает кислую реакцию. При смешении его с водой в осадок выпадает маслянистое тело, обладающее запахом и другими свойствами горькоминдального масла, а в водной жидкости остается растворенной калиевая соль бензойной кислоты.

При нагревании с довольно крепкой азотной кислотой (1,40) бромсодержащее тело плавится в бурую жидкость, сильно вспенивается, выделяя бурые пары, и в конечном итоге при длительном нагревании превращается в чистый желтый бензил.

0,787 ⟨*г*⟩ бромсодержащего тела дали 0,821 бромистого серебра, что отвечает 44,38% брома; формула $C_{14}H_{10}OBr_2$ требует 45,19% брома.

Это бромсодержащее тело по своему составу и своим реакциям сходно с хлористым бензилом, получаемым при действии пятихлористого фосфора на бензил, однако при действии брома на раствор в сероуглероде бензила и фосфора подобное тело получено не было, а весь бензил остался без изменения.

Хлор на дезоксидированный бензоин, по-видимому, действует не так сильно, как бром. Получаемый продукт, который нелегко освободить от оставшегося без изменения дезоксидированного бензоина, уже по своему внешнему виду не похож на хлористый бензил [3], но от последнего он отличается также своей реакцией со спиртовым раствором кали, в котором он растворяется, подобно бензоину, с фиолетовым окрашиванием. Такой раствор обесцвечивается при кипячении и встряхивании в соприкосновении с воздухом, и после того в нем обнаруживается кислота, которая с серной кислотой ведет себя, как бензиловая кислота, однако по внешнему виду похожа на бензойную кислоту.

Охлоренное тело при нагревании со спиртовым раствором азотнокислого серебра выделяет хлористое серебро, это разложение происходит, однако, нелегко.

Продуктом действия на дезоксидированный бензоин пятихлористого фосфора является маслянистое тело, нерастворимое в воде, но легко растворимое в эфире и спирте.

При действии на дезоксидированный бензоин азотной кислоты образуются два тела: одно бесцветное, растворимое в кипящей воде, и другое желтое, в ней нерастворимое. Первое из них, как показывают его реакции, свойства его аммониакальной соли и анализ серебряной соли, представляет собою мононитробензойную кислоту:

0,316 ⟨*г*⟩ хорошо откристаллизованной серебряной соли после сжигания оставили 0,1250 серебра.

Формула $C_7H_4NO_2AgO_2$ требует 0,1245 серебра.

Однако по растворимости в воде обе кислоты все же значительно различаются. Кислота, выделенная из 0,750 *г* чистой аммиакальной соли моей кислоты при действии азотной кислоты, требует для своего растворения 96,000 *г* кипящей воды, и при охлаждении раствора до 17° С выделилось 0,600 *г* кислоты. Следовательно, в полученном растворе при точке его кипения на одну часть кислоты приходится 140, а при 17° С — 1200 частей воды. Между тем, по данным Жерара, мононитробензойная кислота растворима в 10 частях кипящей и в 400 частях воды при 10° С. Мононитробензойная кислота, кроме того, плавится в кипящей воде, тогда как моя кислота в ней не плавится [4].

Желтое, нерастворимое в воде тело оказалось нитрованным бензоином, и мне удалось приготовить его из чистого бензоина прямым действием на него азотной кислоты. Это тело я опишу вскоре более обстоятельно [5].

22

О НИТРОБЕНЗИЛЕ

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1864, t. 7, col. 61—68]

Если на одну весовую часть дезоксибензоина подействовать восемью весовыми частями азотной кислоты удельного веса около 1,2, то при слабом нагревании дезоксибензоин плавится и образуется маслянистая жидкость, которая при кипячении вскоре опускается на дно. При этом выделяется много красных паров, и, если кипячение продолжается долго, до упаривания половины объема, все растворяется. Если перелить теперь остаток в 20-кратный объем воды, прокипятить и слить раствор с осадка, то на дне останется желтое плавкое, но в кипящем растворе нерастворимое тело. Мы знаем, что раствор содержит одну из нитробензойных кислот. Желтого тела я каждый раз получал почти две части из трех частей дезоксибензоина. Вместе с ним и нитробензойной кислотой обычно образуется немного бензила.

То же самое желтое тело можно получить при действии азотной кислоты уд. веса 1,5 на бензоин. Лучше всего брать 1 часть бензоина на 3 части

кислоты и не более 10 *г* бензоина сразу. Если внести бензоин в охлажденную до 0° С кислоту, то он тотчас плавится и при встряхивании образуется желто-бурая жидкость, причем красных паров не выделяется. Однако вскоре смесь начинает разогреваться и выбрасывать красные пары, после чего наступает бурная реакция, сопровождаемая разогреванием, кипением и выделением большого количества красных паров. Такую реакцию допускать не следует, а уже через несколько секунд после растворения бензоина надо при энергичном перемешивании перелить жидкость в холодную воду. Тогда на дне сосуда получают плотную маслянистую жидкость, а после промывания холодной водой, а затем горячей на холоду и даже при температуре около 10° С — довольно густую и почти бесцветную, которая легко растворяется в равном по весу количестве эфира. 4 части бензоина дают примерно 6 частей маслянистого тела. Из эфирного раствора оседает вскоре желтое, как сера, тело в виде зерен, состоящих из листочков или плоских игл. Однажды осажденное из эфира, это тело больше не растворяется даже во много раз большем количестве кипящего эфира, но все же в эфире оно всегда легче растворимо, чем в винном спирте. В 72%-ном винном спирте тело не плавится и при кипении, а из раствора в спирте выкристаллизовывается при охлаждении в виде маленьких плоских игл или листочков, причем жидкость, даже если она содержала только немного растворенного тела, полностью застывает. Желтого тела получают обычно несколько больше от половины взятого бензоина. Вместе с ним образуется еще другое маслянистое нитротело, которое остается в эфирном или алкогольном растворе. Чтобы желтое тело полнее выделить из эфирного раствора, достаточно к этому раствору прилить равный объем 85—90%-ного алкоголя. Перекристаллизовать это тело можно или из алкоголя, или из крепкой азотной кислоты, в которой оно растворяется при кипячении без изменения. Применять для этой цели эфир невыгодно, потому что в нем даже на холоду остается еще много растворенного тела. И в крепкой кипящей уксусной кислоте желтое тело растворяется, однако не так легко, как в азотной кислоте. Очищенное повторными перекристаллизациями сначала из эфира и алкоголя, затем из азотной кислоты и, наконец, из чистого алкоголя, тело плавится тонкими слоями при +110° С; при более сильном нагревании оно, правда, перегоняется, но не без частичного разложения, и поэтому перегонкой его очищать нельзя. Одна часть чистого тела требует для своего растворения 30 частей 85%-ного и 27 частей 92%-ного кипящего алкоголя, из последнего раствора оседает при охлаждении 85% растворенного тела. Тело содержит азот и является нитротелом, его анализы привели к следующим результатам:

0,407 ⟨*г*⟩ дали 0,981 углекислоты и 0,138 воды, следовательно, 65,67% углерода и 3,76% водорода.

0,430 дали 1,040 углекислоты и 0,145 воды, следовательно, 65,96% углерода и 3,74% водорода.

0,485 *г* дали при сожжении по способу Дюма 25 куб. см. азота при +20° С и 0^m, 748 б⟨арометрического⟩ ст⟨олба⟩, следовательно, 5,79% азота.

0,531 *г* дали по тому же способу 27 куб. см. азота при +23° С и 0^m, 748 б. ст., следовательно, 5,63% азота.

Эти результаты отвечают формуле $C_{14}H_9NO_4$.

	Вычислено	Найдено	
C_{14}	65,88	65,67	65,96
H_9	3,53	3,76	3,74
N	5,49	5,79	5,63
O_4	25,10	—	—

Это тело, следовательно, по своему составу представляет собою нитробензил [1], однако замечу, что действием азотной кислоты уд. в. 1,51 на бензил я получил не это, а другое тело, которое опишу позднее.

Заслуживает внимания распадение нитробензила при действии едкого кали в алкогольном растворе. Если насыщенный горячий раствор тела добавить к раствору едкого кали в 85—90%-ном алкоголе, то смесь закипает, принимает синий или грязно-зеленый цвет, который вскоре исчезает, переходя в желто-бурый, и жидкость мутнеет в результате выделения тонких иглистых кристаллов. Если прекратить добавление раствора кали, как только появится устойчивая слабая щелочная реакция, и теперь охладить, жидкость над кристаллами будет лишь слабоокрашенной, а промытый крепким алкоголем осадок будет совершенно бесцветным.

На 10 *г* желтого тела, растворенных при кипении в 400 *г* 90%-ного алкоголя, после охлаждения раствора до наступления кристаллизации требовалось для начала 90 куб. см. слабого, но с неисчезающей щелочной реакцией раствора кали, содержащего 4,5 *г* KHO, и в результате можно было получить 6,4—6,6 *г* тонких иглистых кристаллов. Эти кристаллы — соль кали, которая легко растворяется в кипящей воде (1 часть в $2^1/_2$ частях), при охлаждении этот раствор заполняется иглистыми с шелковистым блеском кристаллами, при кипячении, наоборот, особенно если раствор щелочной, они на воздухе быстро желтеют*. В крепком алкоголе эта соль не растворяется вовсе и из своего водного раствора осаждается алкоголем. Из горячего раствора в слабом винном спирте она выкристаллизовывается в виде игл, различимых невооруженным глазом. Она не содержит кристаллизационной воды. Добавление кислот приводит к выделению из соли кислоты в виде студенистых хлопьев, которые ни в эфире, ни в алкоголе, ни в холодной или кипящей воде нерастворимы. При кипячении с водой студенистый осадок как бы оседает и легче скапливается на дне. В растворах щелочей кислота легко растворяется. Аммониакальная соль похожа на соль кали, но из водного раствора выкристаллизовывается лучше, она всегда сохраняет желтоватый цвет и довольно легко растворяется в алкоголе. При смешении разбавленного горячего раствора соли кали с горячим раствором хлористого бария, в стехиометрических отношениях или с небольшим избытком последнего, жидкость вскоре мутнеет в результате выпадения кристаллического осадка бариевой соли. Нерастворимая в воде серебряная соль выпадает в виде порошкообразного осадка при смешении раствора соли кали с раствором серебра. При сухой пе-

* В крепком растворе кали эта соль почти нерастворима.

регонке соль кали дает дистиллят, содержащий анилин, а при нагревании до обугливания сильно вспучивается, так что для сжигания соли надо брать относительно большой тигель. Очень пористая углистая масса легко загорается белым пламенем. Бариевая соль горит, как трут, и лишь немного вспыхивает. Серебряная соль при нагревании на воздухе начинает тлеть с небольшими вспышками, выделяет много желто-бурых паров, которые пахнут азобензидом и анилином и сгущаются в виде хлопьев на холодных телах, а с серебром остается много угля, который, однако, легко выгорает.

0,355 *г* совершенно чистой, высушенной при +120° С соли кали после сожжения, увлажнения остатка серной кислотой и прокаливания дали 0,177 *г* калиевой соли серной кислоты, что соответствует 22,35% калия.

0,604 *г* той же соли дали 1,002 углекислоты и 0,132 воды, следовательно, 45,24% углерода и 2,42% водорода.

0,507 *г* соли дали при сожжении по способу Дюма 35 куб. см. азота при +20° С и 0^m, 7545 б.ст., следовательно, 7,86% азота.

Эти результаты отвечают формуле $C_7H_4NKO_2$:

	Вычислено	Найдено
C_7	45,08	45,24
H_4	2,31	2,42
N	8,09	7,86
K	22,54	22,35
O_2	—	—

Бариевую соль я всегда получал слегка желтоватого цвета. Осажденная из раствора чистой соли кали, который подщелачивался каплей аммониака, хорошо промытая и высушенная при +120° С, эта соль дала следующие результаты:

0,344 *г* дали 0,166 бариевой соли углекислоты, следовательно, 33,55% бария.

0,378 *г* соли другого приготовления оставили после сожжения 0,182 бариевой соли углекислоты, следовательно, 33,49% бария.

0,690 *г* дали 0,971 углекислоты и 0,135 воды, следовательно, 38,37% углерода и 2,17% водорода.

0,821 *г* дали ⟨при сожжении⟩ по способу Дюма 52 куб. см. азота при +20° С и 0^m,756 б.ст., следовательно, 7,20% азота.

Эти результаты отвечают формуле $C_7H_4NBaO_2$:

	Вычислено	Найдено
C_7	38,51	38,37
H_4	1,97	2,17
N	6,91	7,20
Ba	33,82	33,55—33,49
O_2	—	—

Бариевая соль образуется при действии баритовой воды на спиртовый раствор нитробензола, правда, вследствие недостаточной растворимости

участвующих в этой реакции тел ее нельзя положить в основу удобного и выгодного способа получения.

Серебряная соль, как вследствие своих собственных свойств, так и свойств кислоты, не представляет достаточной гарантии чистоты. Я все же в двух порциях различного приготовления, которые были получены из возможно более нейтрального раствора, определил содержание серебра с удовлетворительными результатами:

0,317 *г* серебряной соли дали при сожжении 0,139 *г*, или 44,16%, серебра.

0,412 *г* дали 0,181 *г*, или 43,93%, серебра.

Формула $C_7H_4NAgO_2$ требует 44,62% серебра.

Осажденная из нагретого разбавленного раствора калиевой соли разбавленной азотной кислотой, хорошо промытая холодной водой и высушенная сначала под воздушным насосом над серной кислотой, а затем при +120° С, кислота имела вид спекшейся желтоватой массы, которая затем дала почти бесцветный порошок. В сухом состоянии кислота при хранении не изменяется. Свежеосажденная кислота после высушивания занимает значительно меньший объем, подобно тому как это имеет место со всеми студенистыми осадками. При анализе кислоты были получены следующие результаты:

0,312 *г* дали 0,709 углекислоты и 0,108 *г* воды, следовательно, 61,97% углерода и 3,84% водорода.

0,411 *г* дали ⟨при сожжении⟩ по способу Дюма 40 куб. см. азота при +20° С и 0^m,748 б.ст., следовательно, 11,00% азота.

Отсюда вычисляется формула $C_7H_5NO_2$, которая требует:

	Вычислено	Найдено
C_7	62,22	61,97
H_5	3,70	3,84
N	10,37	11,00
O_2	23,70	

Новая кислота, которую, в соответствии с ее составом, можно назвать азобензойной кислотой [2], отличается своей нерастворимостью. Лишь крепкая азотная кислота растворяет ее при кипячении и дает при этом новую кислоту, которая в воде нерастворима, в горячем алкоголе растворяется, однако при охлаждении легко из него выкристаллизовывается.

Желтая или буроватая алкогольная жидкость, которую при приготовлении калиевой соли азобензойной кислоты из нитробензола сцеживают с этой соли, содержит легко растворимую в воде и алкоголе калиевую соль особой кислоты. Раствор этой соли легко и быстро становится бурым при упаривании. Даже если при ее приготовлении избегать избытка едкого кали настолько, что после испарения винного спирта и смешения с водой еще выделяется немного неизменившегося нитробензила, то все же соляной остаток, так же как и его раствор в воде, интенсивно бурого цвета. Из последнего кислóты осаждают при осторожном добавлении сначала бурые хлопья, в результате чего жидкость светлеет, а затем при новом добавлении кислоты — менее окрашенный осадок. Фракционированным осаждением слабой

азотной кислотой можно получить довольно чистую кислоту, которая при перекристаллизации из горячего обработанного животным углем раствора осаждается в виде бесцветных зерен, состоящих из тонких звездчатосросшихся игл. Кислота растворяется довольно легко в холодной, а еще гораздо легче — в горячей воде. Она не содержит азота. Аммониакальная соль, так же как и калиевая, очень легко растворима. Бариевая соль также легко растворима в алкоголе и воде и кристаллизуется из последней при упаривании в виде чешуек. Серебряную соль получают в виде белого порошкообразного осадка при смешении раствора одной из только что названных солей с раствором серебра. Она нерастворима в холодной воде или по крайней мере растворима очень плохо, в кипящей воде принимает бурый цвет, бо́льшая часть растворяется, и из раствора при охлаждении осаждаются в значительном количестве листовидные кристаллы. Из-за трудностей с очисткой я еще не смог приготовить достаточно материала для более точных исследований этой кислоты, но анализ серебряной соли дал следующие результаты:

0,284 *г* высушенной при +110° С соли оставили при сожжении 0,126 *г*, или 44,36%, серебра.

0,253 *г* той же соли дали при сожжении 0,322 углекислоты и 0,053 воды, следовательно, 34,71% углерода и 2,32% водорода.

	Вычислено	Найдено
C_7	34,28	34,71
H_5	2,04	2,32
Ag	44,08	44,36
O_2	—	—

Этот результат приводит к выводу, что возникающая при действии едкого кали на нитробензил вторая кислота имеет одинаковый состав с оксибензойной кислотой [3], и, следовательно, можно распадение нитробензила в ходе этой реакции выразить следующим уравнением [4]:



$$C_{14}H_9NO_4 + 2KOH = C_7H_4NKO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2O.$$

И действительно, элементарный состав образующихся по этой реакции тел, количество вступающего в реакцию кали и количество получаемой при этом калиевой соли азобензойной кислоты отвечают предложенному уравнению.

23

ЗАМЕТКА О ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА АЗОБЕНЗИД

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1865, t. 8, col. 173]

При опытах над действием соляной кислоты на некоторые органические соединения в запаянных трубках я сделал, как мне кажется, интересное наблюдение, что из азобензида при этих условиях образуется бензидин, а именно: большая часть первого превращается во второй[1].

Чем крепче соляная кислота, тем легче идет превращение; дымящая, насыщенная приблизительно при +8° C кислота действует уже при +100° C, а при +115° C реакция заканчивается через несколько минут. Если взять 4 части соляной кислоты на 1 часть азобензида, то после охлаждения вся масса становится твердой, местами кристаллической и приобретает интенсивный темно-синий цвет.

Синий побочный продукт, который частично растворим в алкоголе и кислотах, я смог до сих пор получить лишь в смолистом состоянии.

24

НАБЛЮДЕНИЯ НАД БЕНЗОИНОМ

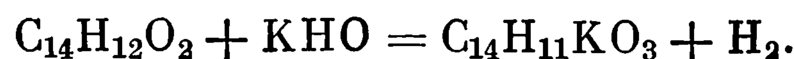
[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1866, t. 10, col. 153—156]

Как известно, бензил и бензоин при кипячении с алкогольным раствором кали дают калиевую соль бензиловой кислоты. При этом реакции образования побочных продуктов не было замечено, если не считать небольшого количества какого-то смолистого тела. Для бензила процесс может быть выражен уравнением



$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3,$$

но уравнение для бензоина указывает на выделение водорода:



$$C_{14}H_{12}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3 + H_2.$$

Этот водород при образовании калиевой соли в присутствии воздуха переводится находящимся в нем кислородом в воду. Остается открытым вопрос, что произойдет при действии алкогольного раствора кали на бензоин в замкнутом сосуде в отсутствие воздуха.

Для решения этого вопроса я воспользовался стеклянной трубкой, с одного конца запаянной, а с другого вытянутой в канал шириной примерно 2 *мм*. В эту трубку я поместил 30 *г* бензоина и залил его таким количеством 93%-ного алкоголя, чтобы он полностью смочил бензоин и еще об-

разовал над ним слой в 2 *см*. Затем через воронку, длинная трубка которой доставала до алкоголя, вливал раствор 10 г едкого кали в 30—35 *г* такого же алкоголя, после этого доливал еще столько алкоголя, чтобы все количество его составило 60—65 г и чтобы в суженном конце трубки еще оставалось пустое пространство в 10 *см*. Суженный конец вытягивался с образованием заостренной вершины, алкоголь верхнего слоя, чтобы вытеснить воздух, доводился до кипения, и в это время трубка запаивалась. После охлаждения содержимое трубки встряхивалось, пока оно не превращалось в однородную массу; смесь приобретала темный зеленовато-желто-бурый цвет, и основная часть бензоина при умеренном нагревании растворялась, особенно если он был взят в тонкоразмельченном состоянии. Вскоре, однако, цвет жидкости стал больше походить на красно-бурый, и в конце концов она превратилась почти целиком в студенистую массу. Если такую трубку оставить в покое на 24 часа и затем открыть, то в ней обнаруживается почти неизменившийся бензоин. Если же трубку нагревать 15 час. до +120—130° С или в течение 5 час. до +160—170° С, то в нагретой трубке появится красновато-желтая жидкость, которая при охлаждении превращается в массу, заполненную чешуйчатыми кристаллами. Если тонкий конец трубки обломать под водой, последняя поднимется в трубку и заполнит ее почти полностью. Если теперь трубку запаять снова и потрясти, то вся твердая масса вместе с водой превращается в желтую жидкость. Трубка открывается снова, содержимое ее сцеживается с небольшого количества нерастворимого осадка, состоящего из кремневой кислоты, и смешивается с примерно в 6 раз бóльшим объемом воды, при этом смесь мутнеет и осаждается маслянистое желтоватое или оранжевое тело, которое вскоре превращается в твердую кристаллическую массу, в то время как находящаяся над ней жидкость заполняется совершенно бесцветными листовидными и игольчатыми кристаллами. После отфильтровывания жидкости и высушивания всего твердого осадка между листками фильтровальной бумаги я получил примерно 13 *г* кристаллического вещества, которое в основном состояло из гидробензоина, но содержало также игольчатые кристаллы, по всем своим свойствам сходные с полученными Клаусом * при действии амальгамы натрия на эфирный раствор горькоминдального масла. Бумага, между листками которой сжималась кристаллическая масса, впитала в себя смолистое и маслянистое вещества, из которых последнее обладало запахом бензильного алкоголя. При перегонке отфильтрованной от кристаллов жидкости, отбирая переходящий сначала алкоголь отдельно и заменяя приемник, когда дистиллят начинает мутнеть, я получил из последнего немного вышеупомянутых игольчатых кристаллов, а оставшаяся в перегонном аппарате жидкость иногда содержала чешуйчатые кристаллы, нерастворимые в воде и очень плохо растворимые в алкоголе (до 0,7 *г*). Образование этих чешуек я наблюдал лишь тогда, когда трубка быстро нагревалась до очень высокой температуры. Из водно-алкогольной жидкости соляная кислота осаждала вместе с некоторым количеством кремневой кислоты примерно 13 *г* растворимого в алкоголе тела. Часть его

* Ann. der Chem., CXXXVII, p. 92 [1].

была растворена в водном аммиаке, и из этого раствора кислоты осаждали примерно 8 *г* тела, обладающего всеми свойствами бензиловой кислоты. Если вышеописанный опыт вести так, чтобы нагревание шло не слишком быстро и не слишком сильно, к полученному телу каждый раз бывает примешано небольшое количество бензойной кислоты. Нерастворимая в аммиаке часть оказалась иглообразным телом вместе с небольшим количеством масла, обладающего запахом бензильного алкоголя.

От этих игл и маслянистого тела гидробензоин отделить нетрудно, так как он легко кристаллизуется из эфира и алкоголя. Совершенно чистые ромбические пластинки этого тела были подвергнуты действию слабой азотной кислоты и в результате превратились в бензоин. Точка плавления пластинок, лежащая при +136° C, а также их анализ подтвердили тождество полученного таким образом гидробензоина и приготовленного из алкогольного раствора горькоминдального масла при действии на него цинка и соляной кислоты.

0,409 *г* дали 1,181 *г* углекислоты = 78,75% углерода и 0,244 *г* воды =6,62% водорода.

Формула $C_{14}H_{14}O_2$ требует 78,50% углерода и 6,54% водорода.

Главные продукты действия алкогольного раствора кали на бензоин в замкнутом сосуде в отсутствие воздуха и при повышенной температуре таковы: бензиловая кислота, гидробензоин и игольчатые, описанные Клаусом, кристаллы. Остальные продукты образуются лишь в незначительных количествах и не каждый раз.

Поскольку в моем распоряжении имеется значительное количество горькоминдального масла, я полагаю, что должно быть не лишено интереса более обстоятельное изучение бензоина и его производных, чтобы ответить на некоторые вопросы, оставшиеся не решенными в моих прежних опытах с этим телом, и обсудить его природу более детально. Теперь же я хочу указать на один интересный факт: бензоин при нагревании с соляной кислотой в запаянной трубке распадается на бензил и бесцветное тело, которое очень трудно растворимо в эфире и алкоголе, но из последнего хорошо кристаллизуется. Сейчас я занимаюсь исследованием этого тела, так же как и продуктов нитрования бензила, и надеюсь в скором времени сообщить результаты этой работы [2].

25(26)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОИНА[1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1867, t. 11, col. 151—158]

Если в течение 7—8 час. выдержать в запаянной трубке при температуре около +130° С одну часть бензоина с превосходящим более чем в полтора раза по весу количеством насыщенной приблизительно при +8° С соляной кислотой, то бензоин полностью превращается в маслянистое всплывающее над кислотой тело. При охлаждении оно остается жидким, в запаянной трубке лишь постепенно, а при ее открывании тотчас же превращается в желтоватую слоистую массу. Более слабая соляная кислота вызывает то же превращение, но требуется для этого температура от +160 до +170° С и более длительное нагревание. Со слабой кислотой при еще ближе неопределенных условиях я получал иногда тело другого рода.

При открывании трубки выделяется некоторое количество солянокислого газа и она заполняется маслообразной пузырящейся массой; в конце концов она полностью застывает, и после промывания водой и высушивания выясняется, что ее вес точно соответствует взятому бензоину.

Этот продукт легко разделить на три тела; одно из них — белое, состоящее из чешуек, с трудом растворимое в алкоголе и эфире; при смешении продукта с эфиром и промывании становится совершенно белым и чистым. Много эфира брать нет необходимости, так как чешуйки хотя и мало, но в какой-то степени растворимы в эфире. Если смешать эфирный раствор с алкоголем, отогнать эфир и охладить остаток, то получают еще одну порцию чешуек, которые в холодном алкоголе растворимы еще в меньшем количестве, чем в холодном эфире. Продукт взаимодействия соляной кислоты и бензоина можно прямо обработать алкоголем, но тогда не получаются сразу чешуйки белого цвета; если они уже имеют желтоватую окраску, то не всегда легко получить их бесцветными путем перекристаллизации.

В виде чешуек получают приблизительно 28%, или несколько менее третьей части, взятого бензоина.

После осаждения чешуек оставшийся алкогольно-эфирный раствор имеет желтый цвет и дает после удаления части алкоголя или эфира кристаллы бензила, количество которого несколько меньше, чем чешуек, а именно примерно 26%. Остаток, соответствующий приблизительно 40% взятого бензоина, представляет собою плотное желтое масло, нерастворимое в воде, легко растворимое в алкоголе и смешивающееся во всех отношениях с эфиром.

Чешуйчатое тело, которое я хочу назвать лепиденом, в воде нерастворимо; требуется 170 ч. кипящего 94%-ного алкоголя для растворения одной части этого тела, однако после охлаждения и стояния жидкости в течение ночи почти все растворенное снова выпадает в осадок, так что самое большее в растворе еще остается одна часть тела на 1000 ч. алкоголя и при смешении раствора с водой происходит лишь слабое помутнение и ничего не выпадает в осадок. Если тело уже растворено в со-

ответствующем количестве алкоголя, то раствор можно кипятить, пока на 1 ч. тела останется 76 ч. алкоголя, и лишь тогда начинается выпадение кристаллов.

Для растворения одной части лепидена при обыкновенной температуре, примерно при 17° С, требуется 52 ч. эфира. При кипячении растворимость повышается и количество растворяющегося лепидена увеличивается: 1 ч. лепидена уже быстро растворяется в 38 ч. кипящего эфира.

Кипящей кристаллизующейся уксусной кислоты необходимо 28 ч. для растворения 1 ч. лепидена, однако при охлаждении и 24-часовом стоянии из раствора почти все снова выпадает и остается лишь 1 ч. лепидена на 500 ч. растворителя. В бензоле лепиден растворяется в большем количестве, 1 ч. в 8 ч. при обыкновенной температуре и особенно быстро при нагревании, когда 1 ч. лепидена растворяется менее чем в 2 ч. бензола, в то время как растворение в алкоголе и уксусной кислоте идет медленно.

Из алкогольного раствора лепиден кристаллизуется в виде плоских игл, образующих перистые или широкопластинчатые сростки; маленькие кристаллы, которые получают при быстром охлаждении и встряхивании раствора, имеют, как видно под микроскопом, форму длинных шестисторонних табличек. Из уксусной кислоты кристаллизация происходит так же, как и из алкоголя, но листочки образуются крупнее и тоньше.

При нагревании до +175° С лепиден не изменяется, но при этой температуре начинает плавиться, превращаясь в бесцветную жидкость, которая при охлаждении застывает в массу, состоящую из кристаллических жилковатых листочков. Если во время плавления лепиден перегреть, то при охлаждении он не кристаллизуется, а только медленно затвердевает в прозрачную смолистую массу, которая с течением времени становится белой и непрозрачной. При 220° С лепиден уже испаряется и в небольших количествах (10 *г*) может быть перегнан без изменения; как перегнанный, так и только перегретый лепиден, судя по свойствам, не изменился.

Алкогольный раствор кали не действует на лепиден; даже если его нагревать с твердым едким кали до кипения, когда едкий кали плавится, лепиден не изменяется по своим свойствам и лишь окрашивается в желтый цвет, который сохраняет и при перекристаллизации.

Анализ дает для лепидена формулу[2] $C_{28}H_{20}O$.

0,696 ⟨г⟩ дали 2,300 CO_2 и 0,318 H_2O, что соответствует 90,12% C и 5,55% H.
0,458 дали 1,514 CO_2 и 0,231 H_2O, следовательно, 90,15% C и 5,60% H.

	Вычислено	Найдено	
C_{28}	90,32	90,12	90,15
H_{20}	5,37	5,55	5,60
O	—	—	—

Несмотря на свою невосприимчивость к едкому кали, лепиден весьма чувствителен к окисляющим телам. Первый продукт окисления получают при действии азотной кислоты при обыкновенной температуре, причем кис-

лоту надо брать не крепче чем 1,3 по уд. в. и в таком количестве, чтобы ее слой над кристаллами лепидена составлял примерно 2 линии. Через некоторое время можно увидеть, что кристаллы теряют свой вид блестящих чешуек, становятся тусклыми, желтеют и превращаются в тонкие микроскопические иглы; выделения красных паров при этом не замечается, но кислота при этом слегка окрашивается в желтый цвет; встряхивание ускоряет превращение. Вес полученного продукта или равен весу взятого лепидена, или лишь не намного больше. Если перекристаллизовать продукт из алкоголя или уксусной кислоты, то он получается совершенно белым.

Второй способ приготовления этого же продукта, который более подходит для получения больших количеств и требует меньшего времени, состоит в следующем. Заливают одну часть лепидена 10 ч. уксусной кислоты, нагревают до кипения, причем лепиден растворяется не весь, и к довольно жидкой массе добавляют смесь азотной кислоты 1,5 уд. в. и 3 ч. кристаллизующейся уксусной кислоты *. При этом происходит выделение красных паров, жидкость бурлит и постепенно все растворяется; если добавить теперь еще немного смеси кислот, то на дне сосуда начинают осаждаться большие иглообразные желтоватые кристаллы и при охлаждении ими заполняется вся окрашенная в желтый цвет жидкость. Совершенно белыми кристаллы получить нелегко.

При осторожном действии раствора хромовой кислоты в уксусной на горячий раствор лепидена в уксусной кислоте или на смесь обоих тел (причем в последнем случае добавление раствора хромовой кислоты надо прекратить, как только растворится весь лепиден) получают те же самые иглы; однако эту операцию провести правильно нелегко, и обычно добавляется либо слишком много, либо слишком мало хромовой кислоты и продукт получают нечистым. В крепкой азотной кислоте лепиден растворяется и превращается в своеобразное тело, по виду похожее на смолу. При действии большего количества хромовой кислоты на лепиден в уксусной кислоте (примерно 2 ч. кислоты на 1 ч. лепидена) получают раствор, из которого при смешении с небольшим количеством воды, предназначенной для растворения осадка уксуснокислой окиси хрома, ничего не выпадает; при добавлении большего количества воды и здесь осаждается смолистое тело (приблизительно 6 ч. на 10 ч. взятого лепидена), которое легко растворяется в алкоголе, уксусной кислоте и эфире и из последних двух растворителей кристаллизуется в виде четырехсторонних, почти квадратных пластинок.

Иглообразное тело в воде нерастворимо и почти так же относится к эфиру; 1 ч. его требует для растворения 200 ч. кипящего 94%-ного алкоголя, из которого при охлаждении и достаточно длительном стоянии почти все снова осаждается и лишь совсем немного остается в растворе. В уксусной кислоте это тело растворяется несколько лучше лепидена, 1 ч. в 22 ч., после охлаждения почти все растворенное с течением времени опять выпадает.

---

* Применение кристаллизующейся уксусной кислоты в качестве разбавителя азотной кислоты я заимствовал у своего коллеги Фрицше, который таким путем достиг хороших результатов в своих исследованиях углеводородов.

Кристаллы из уксусной кислоты обычно крупнее кристаллов из алкоголя, их форма, однако, такая же, а именно четырехгранных призм. В бензоле иглы легко растворимы. Тело начинает плавиться при +220° С и дает желтоватую жидкость, которая при осторожном охлаждении застывает в кристаллическую массу с неизменившимися свойствами; если же нагревать до начала кипения, то жидкость застывает при охлаждении в желтую смолистую массу, которая с легкостью растворяется в эфире и алкоголе. При охлаждении кипящего алкогольного раствора или при выпаривании эфирного раствора получают кристаллы, отличающиеся по своим свойствам от игл. При перегонке игл почти все переходит без осадка, последние порции труднее, чем первые, и получают красновато-желтую смолистую массу, которая легко растворяется в кипящем алкоголе и эфире.

Согласно анализу, состав игл соответствует формуле $C_{28}H_{20}O_2$.

0,473 ‹*г*› дали 1,500 CO_2 и 0,230 H_2O, что соответствует 86,48% C и 5,40% H.
0,460 дали 1,460 CO_2 и 0,221 H_2O, что соответствует 86,54% C и 5,33% H.

	Вычислено	Найдено	
C_{28}	86,59	86,48	86,54
H_{20}	5,15	5,40	5,33
O_2	—	—	—

Тело это, следовательно, представляет собою оксилепиден[3]. Кипящий раствор этого тела в уксусной кислоте при действии цинка окрашивается в слабо-желтый цвет, и все количество растворенного тела вскоре превращается полностью в лепиден. Из 100 ч. оксилепидена получают 89 ч. лепидена; побочные продукты не образуются.

Кипящий алкогольный раствор кали лишь с трудом действует на оксилепиден; однако если кипятить 1 ч. оксилепидена с 16—20 ч. раствора 1 ч. едкого кали в 10 ч. алкоголя до тех пор, пока не останется примерно половина объема, то все иглы растворятся. Из коричнево-желтого раствора при охлаждении ничего не выделяется, а вода осаждает из него кристаллическое тело, которое больше не содержит оксилепидена.

Бром с легкостью действует на лепиден. Если залить 1 ч. лепидена 10 ч. уксусной кислоты, нагреть до кипения и добавлять небольшими порциями бром, то при достаточном количестве добавленного брома все растворяется; если же добавить еще брома и снять сосуд с огня, то вся еще горячая жидкость мгновенно застывает вследствие выделения плоских иглообразных кристаллов. Если промыть их на фильтре холодным алкоголем, то получается совершенно белый продукт, а именно 13 ч., или даже несколько более, из 10 ч. лепидена. Этот продукт в воде нерастворим, очень трудно растворяется в кипящем алкоголе (1 ч. в 410 ч. 94%-ного алкоголя). При охлаждении алкогольного раствора из него кристаллизуются тонкие, узкие, длинные таблички, которые иногда срастаются в звездообразные пучки.

Раствор тела в кипящей уксусной кислоте, для чего на 1 ч. требуется ее 66 ч., полностью заполняется при охлаждении тонкими и узкими блестящими листочками, которые по виду напоминают бензойную кислоту

и свободно нагромождены в жидкости, так что после встряхивания кажется, что их количество значительно уменьшилось.

В эфире тело растворяется хотя и в небольшом количестве (1 ч. в 50 ч. кипящего эфира), но быстро и при охлаждении почти ничего не осаждается; при самопроизвольном испарении эфирного раствора он закристаллизовывается в виде очень тонких, иногда изогнутых листочков.

При нагревании тело начинает плавиться при +190° С, причем слегка желтеет; при охлаждении застывает либо в кристаллическую, либо смолистую массу, в зависимости лишь от того, было ли оно нагрето до начала плавления или же перегрето.

Согласно анализу состав этого тела выражается формулой[4] $C_{28}H_{18}Br_2O$.

0,370 ‹*г*› дали 0,860 CO_2 и 0,120 H_2O, что соответствует 63,38% С и 3,60% Н.

0,460 дали 0,324 BrAg, что соответствует 30% Br.

	Вычислено	Найдено
C_{28}	63,39	63,38
H_{18}	3,39	3,60
Br_2	30,18	30,00
O	—	—

Тело, следовательно, является двуобромленным лепиденом. По отношению к азотной кислоте оно ведет себя совершенно так же, как лепиден, и дает иглообразный продукт, который как по внешнему виду, так и по своей растворимости очень похож на оксилепиден.

С пятихлористым фосфором лепиден образует при слабом нагревании красноватую жидкость, которая после промывания водой затвердевает, легко растворима в алкоголе и эфире и из этих растворов осаждается в виде тонких длинных игол. Этот продукт я не мог пока подвергнуть никакому дальнейшему исследованию, так как все полученное количество было случайно потерянным.

С третьим продуктом, полученным действием соляной кислоты на бензоин и представляющим собою густое жидкое масло, я не получил до сих пор никаких результатов. Само собою понятно, что без исследования этого продукта никакого уравнения, выражающего реакцию превращения бензоина, дать нельзя; однако если принять во внимание количество образующихся тел, то во всяком случае можно заключить, что при образовании лепидена и бензила из бензоина одновременно идет процесс окисления и дезокисления[5], или процесс удаления кислорода и водорода, а именно последнего на одну молекулу больше, чем необходимо для образования воды с выделяющимся кислородом. Мне кажется, что удвоение бензоиновой группы в лепидене и большая устойчивость последнего представляют определенный интерес.

27

О НЕКОТОРЫХ ФАКТАХ, ДОПОЛНЯЮЩИХ ИСТОРИЮ ТЕЛ СТИЛЬБЕНОВОГО РЯДА [1]

[Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie de Sciences (Paris), 1868, t. 67, p. 720—721]

Да позволено мне будет занять на момент внимание Академии перечислением некоторых не лишенных интереса фактов, которые я обнаружил в ходе моих исследований тел бензилового, или стильбенового, ряда.

Хлористый бензил, нагретый с водой в запаянной трубке до температуры 180° С, полностью разлагается на бензил и хлороводородную кислоту:



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2HCl.$$

При нагревании с алкоголем хлористый бензил разлагается легче и при температуре менее высокой на бензил, хлорюр этила и хлороводородную кислоту:



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + C_2H_6O = C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_5Cl + HCl.$$

При нагревании до 200° С в запаянной трубке с эквивалентным количеством пятихлорюра фосфора хлористый бензил превращается в соединение, которому отвечает формула



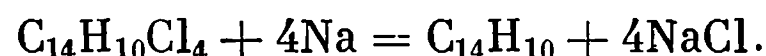
$$C_{14}H_{10}Cl_4$$

и образование которого выражает уравнение



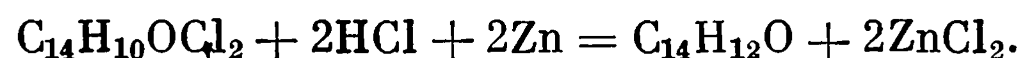
$$C_{14}H_{10}OCl_2 + PhCl_5 = C_{14}H_{10}Cl_4 + PhOCl_3.$$

Это четыреххлористое тело плохо растворимо в эфире и алкоголе и нерастворимо в воде. Оно с трудом поддается действию азотной кислоты, но все же при этом возникает нитропродукт. С водой и алкоголем оно не превращается в бензил и при сильном нагревании. В кипящем алкоголе оно легко разлагается амальгамой натрия и превращается в углеводород, состав которого выражается формулой $C_{14}H_{10}$ и который, судя по свойствам, есть не что иное, как толан; побочных продуктов не образуется; реакция проста:



$$C_{14}H_{10}Cl_4 + 4Na = C_{14}H_{10} + 4NaCl.$$

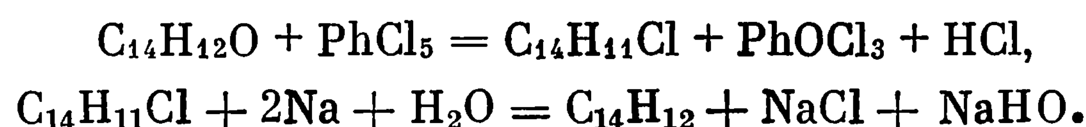
Растворенный в алкоголе и подвергнутый действию цинка и хлороводородной кислоты, хлористый бензил быстро превращается в почти чистый дезоксибензоин; реакция выражается уравнением



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2HCl + 2Zn = C_{14}H_{12}O + 2ZnCl_2.$$

Приготовление дезоксибензоина действием на бензоин восстановителей представляет значительные трудности; теперь, после нахождения такой чистой реакции, как превращение хлористого бензила в дезоксибензоин,

я смог приготовить последнее тело в количествах, достаточных для продолжения моих исследований его превращений, представляющих большой интерес. Кроме того, я нашел, что при обработке амальгамой натрия продукта действия пятихлорюра фосфора на дезоксибензоин получается стильбен. Реакция выражается уравнениями



$$C_{14}H_{12}O + PhCl_5 = C_{14}H_{11}Cl + PhOCl_3 + HCl,$$

$$C_{14}H_{11}Cl + 2Na + H_2O = C_{14}H_{12} + NaCl + NaHO.$$

Заметим, что при обработке едким кали маслянистого продукта, получаемого действием пятихлорюра фосфора на дезоксибензоин, и перегонке или только нагревании до кипения он дает кристаллы толана [2]:



$$C_{14}H_{11}Cl = C_{14}H_{10} + HCl.$$

Итак, очевидно, что рядом чистых и простых для истолкования реакций совершается переход от бензоина к углеводородам, которые могут служить исходной точкой для получения бензоина и, следовательно, всех тел стильбенового ряда [3].

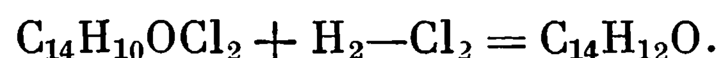
28

ЗАМЕТКА О ХЛОРОБЕНЗИЛЕ

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1868, t. 13, col. 32]

Продолжая свои исследования производных бензоина, я нашел, что восстановители легко действуют на хлоробензил. При действии цинка и соляной кислоты он превращается в дезоксибензоин.

Реакция выражается уравнением [1]



$$C_{14}H_{10}OCl_2 + H_2—Cl_2 = C_{14}H_{12}O.$$

Полученный продукт почти чист и свободен от всякой посторонней примеси.

Олово, которым хорошо восстанавливаются нитротела в растворе уксусной кислоты, действует таким же образом и на хлоробензил, растворенный в той же кислоте.

29

О ПАРА- И БЕТАНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ
(Письменное сообщение Ф. Б⟨ейльштейну⟩ [1])

[Zeitschrift für Chemie, 1868, N. F., Bd. 4, S. 563]

Переданная мне Вами *пара-нитробензойная* кислота побудила меня провести обстоятельное сравнительное исследование ее и уже давно полученной мною *β-нитробензойной кислоты*. Как известно, последнюю я получил при действии на дезоксибензоин $C_{14}H_{12}O$ (продукт восстановления горькоминдального масла цинком и соляной кислотой в алкогольном растворе) азотной кислоты (Jahresber., 1862, p. 265) [2]. Я теперь убедился, что обе кислоты *совершенно идентичны*.

Также полученные из обеих кислот *пара-* и *β-азобензойные кислоты* совершенно одинаковы. А именно, обе они дают одну и ту же калиевую соль, а в *свежеприготовленном* состоянии при обработке концентрированной азотной кислотой — одну и ту же нитроазокислоту.

С. Петербург. Июнь, 1868.

30

О ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА ГОРЬКОМИНДАЛЬНОЕ МАСЛО, СОДЕРЖАЩЕЕ ЦИАНОВОДОРОДНУЮ КИСЛОТУ [1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1869, t. 13, col. 168—174]

Тело, обнаруженное Робике и Бутрон-Шарляром [2] среди продуктов действия хлора на горькоминдальное масло, затем полученное Винклером [3], пропускавшим влажный хлор через то же, а также лавровишневое масло, было подвергнуто анализу Пелузом и Либихом [4] и названо ими бензоатом водородобензоила. В соответствии с определенным ими составом этого тела они предположили, что оно является продуктом соединения бензойной кислоты с водородобензоилом



$$C_{21}H_{18}O_4 = 2C_7H_6O + C_7H_6O_2.$$

Действием дымящей серной кислоты на миндальное масло Лоран [5] получил особое тело, которое, после изучения его состава и свойств, признал идентичным с телом, описанным Винклером, и рассматривал его как бензоат или бензилат водородобензоила. Наконец, чтобы выразить состав этого тела и его образование при действии серной кислоты на эфирное масло в отсутствие бензойной кислоты, Лоран и Жерар [6] предложили следующее

уравнение:



$$C_{22}H_{18}O_4 = 3C_7H_6O + NC.H + H_2O - NH_3.$$

Я изучил все упомянутые реакции и нашел, что получение данного тела не ограничивается ими, но оно образуется всегда, как только горькоминдальное масло приходит в соприкосновение с сильной кислотой, и что среди всех кислот, способных проявлять желаемое действие, хлороводородная кислота представляет наибольшие преимущества при получении этого тела. Именно эта кислота является причиной его образования при пропускании хлора через горькоминдальное и лавровишневое масла. Действие дымящей и обычной серной кислоты на эти масла приводит всегда к образованию данного тела, если соблюдаются температурные условия и проводят правильно смешение масс, но с этими кислотами возникают одновременно посторонние окрашенные вещества, от которых не всегда легко освободиться.

Для приготовления названного тела с помощью хлороводородной кислоты поступают следующим образом: берут определенное количество миндального масла, содержащего циановодородную кислоту, и вводят под него четвертую или пятую часть по объему насыщенной около +8° С дымящей хлороводородной кислоты; закупоривают сосуд и оставляют стоять от одного до двух часов (кислота, составляющая нижний слой, окрашивается в красный цвет) и после этого медленно перемешивают оба слоя и, когда жидкость слишком разогреется, погружают сосуд в холодную воду; жидкость не замедлит разделиться на два слоя; нижний, водный, слой уменьшился в объеме и потерял свою окраску, тогда как масло, образующее верхний слой, приобретает зеленовато-коричнево-желтый цвет. Спустя несколько часов (24), во время которых сосуд 2 или 3 раза встряхивают, смесь затвердевает; тогда ее промывают водой, затем холодным алкоголем и получают таким путем в остатке кристаллический совершенно белый порошок, чей вес может достигать до одной трети от веса взятого эфирного масла. Остаток этого масла, отделенный от алкоголя, не дает больше кристаллов при действии хлороводородной кислоты и не содержит более циановодородной кислоты, но, если добавить последнюю, способность его затвердевать после контакта с сильными кислотами восстанавливается. Действуя таким образом, я смог более $^4/_5$ масла превратить в кристаллическое вещество. Оно почти нерастворимо в воде, даже при температуре кипения, очень мало растворимо в алкоголе, немного лучше растворяется в бензоле. Пять частей этого вещества требуют для своего растворения 1360 частей кипящего 93%-ного алкоголя, но, если продолжать кипятить, можно отогнать до 520 частей алкоголя до начала кристаллизации, так что 100 частей тела могут остаться растворенными в 840 частях кипящего алкоголя. После охлаждения 94 части вещества выкристаллизовываются и только 6 частей остаются в растворе при температуре 20° С. 300 частей кипящей ледяной уксусной кислоты растворяют 100 частей тела, из которых 92 части выкристаллизовываются при охлаждении и 8 остаются в растворе при температуре 20° С. Тело, хорошо очищенное 2 или 3 кристаллизациями из алкоголя, всегда имеет вид кристаллического порошка; при медленном охлаждении ненасы-

щенных алкогольных или уксусных растворов получают кристаллы менее миллиметра длины — это призмы с квадратным основанием. При 120° С тело не теряет в весе и не изменяется; при 195° С оно плавится в бесцветную прозрачную жидкость, которая при охлаждении превращается в кристаллическую массу; температура не понижается ниже 190° С, пока остаются еще следы незатвердевшего вещества; расплавленное тело вскоре изменяется и становится желтым; оно разлагается при перегонке; в качестве продукта перегонки получают нерастворимое в воде маслянистое вещество и углистый остаток; небольшое количество тела, не подвергшееся разложению, переходит вместе с маслянистым веществом. Циановодородная кислота легко действует на тело при температуре кипения; нагретое с этой кислотой на лампе до 120° С в запаянной трубке тело полностью разлагается; в охлажденной трубке обнаруживаются два слоя: один маслянистый, окрашенный в светло-коричневый цвет, состоит в большей части из водородобензоила и частью из масла, которое, возможно, является формобензоильной кислотой [7], измененной под действием тепла и хлороводородной кислоты; второй слой, водный, заполнен кристаллами аммиачной соли.

Водные растворы едких кали и натра легко растворяют определенное количество тела даже при обычной температуре; кислоты его осаждают из этих растворов неизменным, если они не нагреты; но при повышении температуры, еще ниже точки кипения, уже начинается выделение аммиака; тело вскоре разлагается, и в остатке обнаруживаются продукты действия нелетучих щелочей на водородобензоил, но без следов цианюра [8]. При кипячении алкогольного раствора тела с нитратом серебра больше уже цианюра серебра не получается. Алкогольный раствор тела, в котором добавлены едкий кали или цианюр калия, бензоина не дает.

Тело содержит азот, который легко элиминируется в виде аммиака при действии кислот или щелочей. Состав тела выражается формулой



$$C_{15}H_{13}NO_2,$$

две молекулы водородобензоила и молекула циановодородной кислоты участвуют в образовании одной молекулы тела:



$$C_{15}H_{13}NO_2 = 2C_7H_6O + NCH.$$

0,513 ⟨г⟩ тела дали 1,421 CO_2 и 0,253 H_2O, или 75,54% C и 5,47% H.

0,602 дали 1,665 CO_2 и 0,298 H_2O, или 75,43% C и 5,50% H.

0,600 дали 32 куб. см. азота при температуре 26° С и давлении 761^{mm}, или 5,90% N.

		Вычислено	Найдено		
C_{15}	180	75,31	75,54	75,43	—
H_{13}	13	5,44	5,47	5,50	—
N	14	5,85	—	—	5,90
O_2	32	—	—	—	—
	239				

Количество аммиака, найденное в хлороводородной кислоте, служившей для разложения тела в запаянной трубке, соответствует количеству азота, содержащегося в порции тела, взятой для анализа.

Отличительная реакция тела — это способ его взаимодействия с водой при возвышенной температуре: запаянное на лампе в стеклянной трубке с водой (2 части воды на одну часть тела) и нагретое до 180° С в течение 4—5 часов тело совершенно разлагается; на дне охлажденной трубки находится слой масла, представляющего не что иное, как чистый водородобензоил, и над ним водный слой, заполненный кристаллами в форме ромбических или гексагональных табличек, достигающих 3—4 *мм*; при открывании трубки обнаруживается, что в реакции не происходило выделения газа. Отделяют с помощью эфира водородобензоил, кипятят водную жидкость с кристаллами; последние легко растворяются и выкристаллизовываются снова при охлаждении; для растворения они требуют менее половины по весу кипящей воды; 100 частей водного раствора, насыщенного при 24° С, оставляют после выпаривания 2,88 части кристаллов. Одна часть кипящего 93%-ного алкоголя растворяет также примерно одну часть кристаллов. 100 частей алкогольного раствора, насыщенного при 24° С, оставляют после выпаривания 8,68 частей кристаллов. Эти кристаллы очень мало растворимы в эфире.

Перегретый алкоголь оказывает на тело $C_{15}H_{13}NO_2$ такое же действие, как и вода.

Кристаллы не изменяются и не теряют в весе при 120° С; при 131° С они плавятся в бесцветную жидкость, которая, будучи нагрета сильнее, темнеет и разлагается, при перегонке переходит маслянистая жидкость и остается небольшое количество углистого осадка. Если нагреть кристаллы на платиновом шпателе, они почти целиком улетучиваются, распространяя особенный запах, напоминающий запах горящего бензоина, однако не раздражающий органы дыхания. Состав кристаллов выражается формулой



$$C_8H_9NO_2.$$

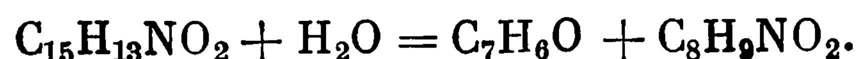
0,523 ⟨*г*⟩ вещества дали 1,220 CO_2 и 0,287 H_2O, или 63,61% С и 6,09% Н.

0,490 дали 1,145 CO_2 и 0,267 H_2O, или 63,85% С и 6,05% Н.

0,571 дали 47 куб. см. азота при 26° С и давлении 761^{mm}, что соответствует 9,10% N.

		Вычислено	Найдено		
C_8	96	63,57	63,61	63,85	—
H_9	9	5,96	6,09	6,05	—
N	14	9,27	—	—	9,10
O_2	32	—	—	—	—
	151				

Реакция, которая приводит к образованию этого тела, выражается уравнением



$$C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O + C_8H_9NO_2.$$

Эта реакция чистая, и количества веществ, полученных в нескольких опытах, соответствуют количествам, вычисленным с помощью приведенного уравнения.

Формула, которую мы вывели из анализов наших кристаллов, отвечает составу амида формобензойной кислоты, а сами кристаллы есть не

что иное, как этот амид. На холоду щелочи на них заметным образом не действуют, но при небольшом повышении температуры начинается выделение аммиака. Я полностью разложил амид баритовой водой при температуре, не достигавшей 100° С. При кипячении раствора разложение оканчивается гораздо быстрее. Осадив избыток барита углекислотой и выпарив отфильтрованную жидкость, получают кристаллы баритовой соли в виде ромбических табличек, которые редко имеют отчетливую форму и никогда не достигают значительных размеров ($^1/_4$—$^1/_3$ *мм*). Одна часть этой соли растворяется в 6,17 частях кипящей воды и в 12,3 частях воды при температуре 24° С. Соль почти нерастворима в алкоголе; она не содержит гидратной воды и не теряет в весе при +120° С. Анализ приводит к ее составу, выражаемому формулой



0,622 ⟨*г*⟩ соли дали 0,278 $CBaO_3$, или 31,02% Ba.
0,501 соли дали 0,266 $SBaO_4$, или 31,13% Ba.
0,513 соли дали 0,766 CO_2 и 0,149 H_2O, или 43,43% C и 3,22% H.

	Вычислено	Найдено			
C_{16}	43,73	43,43	—	—
H_{14}	3,12	3,22	—	—
Ba	31,20	—	31,02	31,22
O_6	—	—	—	—

Серебряная соль, приготовленная двойным разложением из соли бария с нитратом серебра, осаждается в виде белого кристаллического порошка; она растворяется в кипящей воде и кристаллизуется из этого раствора при охлаждении в виде ромбических табличек, довольно вытянутых, похожих на плоские иглы.

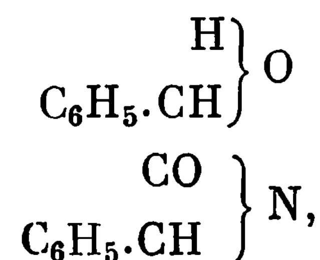
Состав соли выражается формулой



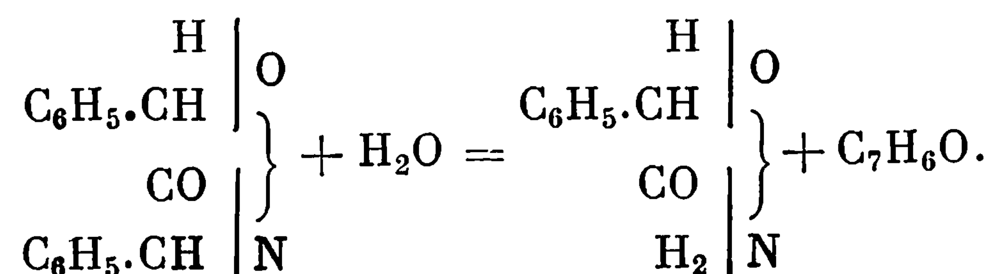
0,365 ⟨*г*⟩ соли дали 0,152 серебра, или 41,64% Ag.
0,401 соли дали 0,549 CO_2 и 0,102 H_2O, или 37,36% C и 2,82% H.

	Вычислено	Найдено
C_8	37,22	37,36
H_6	2,70	2,82
Ag	41,69	41,64
O_3	—	—

Таким образом, тело, полученное Винклером и Лораном, — это не бензоат или бензилат водородобензоила, судя по его составу, его свойствам и продуктам разложения, является особым амидом или производным формобензоильной кислоты, чья конституция [10] может быть выражена формулой [11]:



а разложение на водородобензоил и формобензоильную кислоту — уравнением



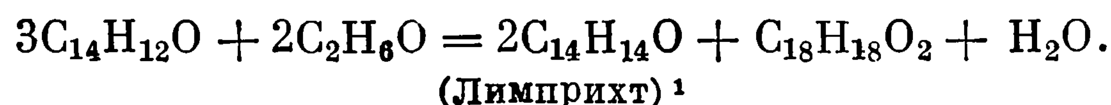
Образование формобензоильной кислоты при разложении нашего амида действием перегретой воды дает нам, мне кажется, удобный метод приготовления этой кислоты.

31

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЗОКСИБЕНЗОИНА

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1871, t. 15, col. 340—347]

Хорошо известно, что дезоксибензоин не изменяется при продолжительном кипячении в водном или алкогольном растворе едкого кали, что водный раствор не действует на это тело даже при температуре 180° C, что под действием алкогольного раствора при 150° C в запаянной трубке дезоксибензоин расщепляется согласно уравнению



$$3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O.$$

(Лимприхт)[1]

Дезоксибензоин, растворенный в алкоголе, содержащем различные количества едкого кали, остается без изменения при обычной температуре в течение неопределенного времени, если к раствору нет доступа атмосферного воздуха, но совсем иное происходит, если имеется его свободный доступ. В последнем случае видно, как в растворе дезоксибензоина, разбавленном настолько, чтобы из него не выпадали кристаллы при обычной температуре, вскоре (спустя несколько часов) появляются тонкие белые иглы, собирающиеся на дне или прилипающие к стенкам сосуда. Отфильтрованная жидкость спустя некоторое время выделяет новое количество тех же игл. Образование игл продолжается иногда от 4 до 5 недель, а иногда заканчивается за несколько дней: это зависит от концентрации раствора, температуры и даже, кажется, от количества взятого для опыта дезоксибензоина. Надежные и довольно хорошие результаты получаются при соблюдении следующих пропорций: растворяют 100 *г* дезоксибензоина и столько же плавленого едкого кали в литре 90%-ного алкоголя. Если этот раствор выдерживать при температуре от 20 до 25° C, образование игл в нем закончится за 15 час.— их образуется до 20 *г*. Заметим, что встряхивание и фильтрование жидкости с целью отделить от нее уже выделившиеся иглы, по-видимому, ускоряют реакцию. В течение всего времени об-

разования игл происходит поглощение кислорода из атмосферного воздуха. Дезоксибензоин исчезает, а раствор, который больше не выделяет игл, содержит лишь бензоат кали. Кислота, выделенная из этой соли, окрашивает серную кислоту в розовый цвет, вероятно, вследствие примеси бензиловой кислоты. Иглы, полученные по этой реакции, нерастворимы в воде и мало растворимы в алкоголе. 1 часть этого тела растворяется в 157 частях кипящего (95%-ного) алкоголя. Растворение проводят таким образом: кипятят 100 частей алкоголя с 1 частью игл, затем понемногу добавляют алкоголь, кипятя 1 или 2 мин. каждый раз после приливания нового количества растворителя. Полученный раствор упариванием может быть сделан более концентрированным, и первые следы кристаллического осадка наблюдаются, когда его количество доходит до 80 частей. При охлаждении из раствора выделяется теперь 0,930 частей растворенного тела — и в растворе остается, следовательно, 0,070 части, т. е. при обычной температуре 1 часть тела растворяется в 1130 частях 95%-ного алкоголя. Иглы почти нерастворимы в эфире, 10 частей кипящего бензина растворяют 1 часть, при охлаждении тело выделяется в виде очень маленьких игольчатых кристаллов. 1 часть игл растворяется в 35 частях кипящей уксусной кислоты. Алкоголь, в котором растворен едкий кали, растворяет иглы гораздо легче и в гораздо большем количестве, чем чистый алкоголь, и кристаллы, которые выделяются из такого раствора, при охлаждении крупнее и по форме представляют довольно плоские четырехгранные призмы с квадратным основанием; кристаллы, образующиеся в растворе, обычно слипаются друг с другом в виде веера. Удобнее и легче всего получить эти иглы совершенно чистыми и абсолютно белыми, если их отделить, как только они выделятся в маточном растворе дезоксибензоина, и промывать холодным алкоголем до того, как они станут совсем белыми и не будут больше показывать даже слабых следов щелочной реакции, после этого растворить их в кипящем алкоголе и оттуда выкристаллизовать при охлаждении. Если не действовать по этому указанию, придется потрудиться, чтобы очистить иглы от смолистого вещества, которое придает им желтоватый оттенок. Кристаллизуя окрашенные иглы из алкогольного раствора, содержащего едкое кали, можно получить их совершенно чистыми, но это связано с большими потерями. При 225° С иглы плавятся, не теряя в весе, в маслянистую, всегда немного желтоватую жидкость, которая при охлаждении превращается в блестящую кристаллическую массу. Нагретое выше этой температуры, тело быстро изменяется. Сухая перегонка дает желтый маслянистый продукт, в котором со временем образуются кристаллы, по своим свойствам, по-видимому, идентичные с гидратом толуилена, в колбе остается совсем немного угля. Отношение игл к растворителям позволяет получить их в чистом виде. Анализы двух образцов различного приготовления, перекристаллизованных несколько раз из алкоголя и бензола, дали совершенно согласные результаты.

0,370 ⟨*г*⟩ хорошо высушенных игл дали 1,188 CO_2 и 0,199 H_2O, что соответствует 87,57% C и 5,97% H.

0,365 дали 1,170 CO_2 и 0,192 H_2O, что соответствует 87,42% C и 5,84% H.

Из этих чисел мы получаем следующую формулу:



$$C_{70}H_{56}O_4,$$

которая требует: C = 87,50%, H = 5,83%.

Из всех реакций, проведенных с этим телом, которое мы предлагаем называть бензамароном[2], только одна, будучи интересна сама по себе, в то же время дает по-видимому, представление о его конституции: при продолжительном действии алкогольного раствора кали, при температуре кипения, наше тело разлагается на дезоксибензоин и особую кислоту, которую мы будем называть амаровой кислотой. Эти два продукта образуются почти в равных количествах, к ним всегда примешано немного смолистого вещества (а иногда также бензиловая кислота). 30 *г* бензамарона мне дали в двух опытах от 10 до 13 *г* кислоты и 12 *г* дезоксибензоина, тогда как около одной десятой части бензамарона осталась без изменения. Если кипятить 1 часть бензамарона, 10 частей 90%-ного алкоголя и 1 часть едкого кали в течение 5—6 час., каждый раз возвращая дистиллят в колбу, когда наберется треть или половина всего количества, взятого для опыта, бензамарон постепенно растворяется и в конце концов горячая жидкость будет оставаться прозрачной и не будет больше выделять кристаллов, даже если ее сконцентрировать перегонкой до четвертой части первоначального объема. При охлаждении таким образом сконцентрированной жидкости она заполняется иглистыми кристаллами, которые представляют не что иное, как не вступивший в реакцию бензамарон, небольшое количество которого всегда теряется в результате действия кали. Фильтруют жидкость и смешивают ее с водой, при этом она становится молочного цвета и выделяет дезоксибензоин, окрашенный в грязно-желтый цвет небольшим количеством смолистого вещества. Первая порция, осажденная небольшим количеством воды, содержит самую большую часть загрязнений, примешанных к дезоксибензоину, так что последующие порции, полученные фракционированным осаждением, представляют дезоксибензоин вполне удовлетворительной чистоты. Профильтрованный раствор упариванием освобождается от содержащегося в нем алкоголя, и из него зачастую еще выпадает небольшое количество дезоксибензоина; в профильтрованной снова и достаточно упаренной жидкости образуются два слоя: водный слой, который представляет собою концентрированный раствор едкого кали и карбоната этой щелочи, содержащий лишь следы органического вещества, и маслянистый слой, застывающий при охлаждении в твердую массу, образованную из белых с серебристым блеском чешуек. Это — амарат кали, нерастворимый, подобно щелочным солям жирных кислот, в концентрированных растворах щелочей и карбонатах щелочных металлов, хорошо растворимый в воде, алкоголе и даже эфире. Амаровая кислота, осажденная из водного раствора этой соли сильными кислотами (включая уксусную кислоту) в виде кристаллического творожистого осадка, почти не растворяется в воде при обычной температуре, размягчается в кипящей воде, хотя далее в ней не разлагается, но легко растворяется в кипящем алкоголе, в эфире и в уксусной кислоте. Если амарат кали недостаточно чист и не совсем белый, а окрашен в бурый, даже довольно интенсивный цвет, всегда можно полу-

чить из него кислоту удовлетворительной чистоты, поступая следующим образом: к алкогольному раствору амарата при обычной температуре приливают в избытке уксусную кислоту и затем добавляют воду до момента, когда смесь станет молочного цвета; при отстаивании осаждается порция кислоты, которая содержит почти все смолистые загрязнения амарата. Приливая большее количество воды, будем получать все более и более чистые порции кислоты в форме лепестков или сильно приплюснутых игл. Эти последние порции перекристаллизовываются из алкоголя и дают очень чистую, совершенно белую кислоту, одна часть ее требует не более одной части кипящего алкоголя (90%-ного) для своего растворения. Раствор не закристаллизовывается сразу при охлаждении, но кристаллизация начинается спустя несколько часов и почти вся жидкость превращается в кристаллическую массу; осаждается более $^4/_5$ растворенной кислоты. Из менее концентрированного алкогольного раствора кислота кристаллизуется в виде четырехгранных приплюснутых призм, которые осаждаются на стенках и дне сосуда в виде друз более или менее толстым прочно прикрепленным слоем. Кислота легко растворяется в едких щелочах, в аммониаке и карбонатах щелочных металлов, из которых она вытесняет углекислоту. Состав совершенно белой кислоты, перекристаллизованной 2 или 3 раза из алкоголя и хорошо высушенной над серной кислотой в разреженной атмосфере, может быть выражен формулой[3]



$$C_{42}H_{42}O_7,$$

которая требует: C = 76,59%, H = 6,39%.

0,421 ⟨г⟩ кислоты дали 1,178 CO_2 и 0,253 H_2O, это соответствует 76,31% C и 6,67% H.

0,409 кислоты дали 1,145 CO_2 и 0,250 H_2O, это соответствует 76,37% C и 6,78% H.

При 100° C кислота теряет воду; эта потеря была определена для двух образцов различного приготовления: при 100° C для одного образца было найдено 5,28%, для другого — 5,24%; от 100 до 125° C образцы потеряли еще 0,25 и 0,32%; в целом это составляет 5,52% для первого и 5,54% для второго образца. Дегидратированная кислота сохраняет прежний кристаллический вид и отношение к различным растворителям (лишь бы повышение температуры выше 100° C не происходило слишком резко). Ее состав выражается формулой



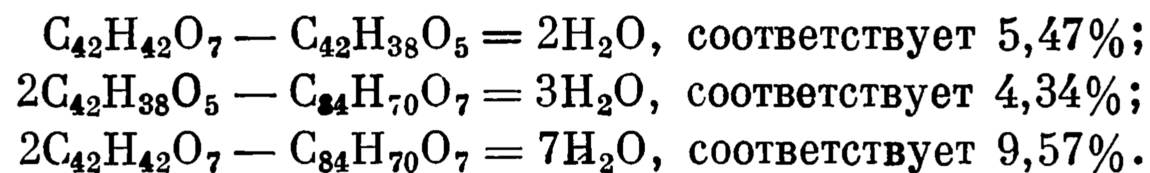
$$C_{42}H_{38}O_5,$$

которая требует: C = 81,02% и H = 6,10%.

0,355 ⟨г⟩ кислоты дали 1,052 CO_2 и 0,198 H_2O, это соответствует 80,85% C и 6,20% H.

При 140° C кислота плавится, заполняясь пузырьками газа, и превращается, наконец, в бесцветную прозрачную жидкость; при этом она потеряла еще 4,30, 4,56% своего веса. Таким образом, полная потеря равна 9,61—9,86%. Полученные цифры довольно хорошо соответствуют

следующим уравнениям:



$$C_{42}H_{42}O_7 - C_{42}H_{38}O_5 = 2H_2O, \text{ соответствует } 5,47\%;$$
$$2C_{42}H_{38}O_5 - C_{84}H_{70}O_7 = 3H_2O, \text{ соответствует } 4,34\%;$$
$$2C_{42}H_{42}O_7 - C_{84}H_{70}O_7 = 7H_2O, \text{ соответствует } 9,57\%.$$

Кислота, расплавленная при 140° C, быстро переходит из маслянистого в кристаллическое состояние, если только она не была перегрета, в противном же случае она затвердевает при охлаждении, становясь похожей по виду на янтарь, но для того чтобы она закристаллизовалась, достаточно продержать ее несколько минут в горячей бане при температуре примерно 130° C. Свойства кислоты, высушенной при 140° C, значительно отличаются от свойств кислоты, не подвергнутой такому нагреванию: она больше не плавится при 140° C и не теряет в весе, перекристаллизованная из алкоголя, она также не плавится при этой температуре и плавится лишь при 155° C без потери в весе. 1 часть этой кислоты требует 15 частей кипящего алкоголя (90%-ного) для своего растворения, $^9/_{10}$ этого количества осаждается при охлаждении в виде игольчатых кристаллов или четырехгранных призм. В эфире и уксусной кислоте она растворяется со значительно большим трудом, чем неизмененная кислота; в водном аммиаке не растворяется даже при кипении. Ее состав выражается формулой



$$C_{84}H_{70}O_7,$$

которая требует: C = 84,70% и H = 5,88%.

0,309 ⟨г⟩ дали 0,955 CO_2 и 0,1745 H_2O, это соответствует 84,31% C и 6,27% H.
0,3587 дали 1,108 CO_2 и 0,201 H_2O, это соответствует 84,24% C и 6,22% H.
0,3664 дали 1,132 CO_2 и 0,212 H_2O, это соответствует 84,26% C и 6,42% H.
0,3785 дали 1,171 CO_2 и 0,210 H_2O, это соответствует 84,37% C и 6,16% H.

Концентрированный щелок едкого кали растворяет ее только после продолжительного кипячения, тогда как растворение быстро заканчивается в запаянной трубке в том же самом щелоке при температуре 110—120° C. Кипящий спиртовый раствор кали также легко растворяет измененную кислоту. Во всех этих случаях образуется одна и та же соль, идентичная с амаратом кали, а кислота, которую выделяют из этой соли, ничем не отличается от амаровой кислоты, так что измененную кислоту, т. е. тело $C_{84}H_{70}O_7$, мы можем рассматривать как ангидрид амаровой кислоты[4]. Приготовление амаратов связано с кое-какими трудностями. Я изучил соли кали и серебра. Мы уже говорили, что соли амаровой кислоты с щелочными металлами легко растворимы в воде, алкоголе и эфире, они выделяются из их водных растворов в виде масла едкими щелочами и щелочными карбонатами, их водные растворы растворяют некоторое количество свободной кислоты. Кипящий концентрированный водный раствор при охлаждении заполняется таким количеством очень мелких пластинок, что жидкость превращается в мягкую, кристаллическую, перламутрово-белую массу. Соль кали, растворенная в кипящем эфире, иногда выпадает в осадок в виде довольно объемистых пластинчатых кристаллов, иногда не кристаллизуется, а после упаривания эфира остается в виде

масла, которое сгущается в бугристую массу, состоящую из маленьких пластинчатых кристаллов. Эта соль, хорошо высушенная над серной кислотой под колоколом пневматической машины, содержала 10,30% калия; при температуре 110° С она потеряла 2,47% своего веса; формула $C_{42}H_{40}K_2O_7$ требует 10,62% калия и потери воды, соответствующей 2,45%.— Соли бария, свинца и серебра, образующиеся в смеси раствора щелочного амарата с раствором какой-либо растворимой соли названных металлов, имеют вид творожистого, объемистого, аморфного осадка, который с трудом отлагается. Эти осадки со временем уменьшаются в объеме, становятся кристаллическими, тяжелыми и легко оседают. Соль бария довольно хорошо растворяется в воде, хуже в алкоголе, очень хорошо кристаллизуется из алкоголя (55%-ного) или из смеси 3 частей алкоголя (90%-ного) и 2 частей воды. Соль серебра белого цвета, почти нерастворима в воде и алкоголе; высушенная при 110° С немного теряет в весе (около 2%), но после этого остается без изменения даже при 130° С. Анализы приготовленных раздельно трех порций дали: Ag — 25,26%; 25,17%; 25,13%.

0,574 ⟨*г*⟩ дали 1,247 CO_2 и 0,237 H_2O, соответствует 59,25% С и 4,58% Н.

0,472 дали 1,024 CO_2 и 0,196 H_2O, соответствует 59,17% С и 4,61% Н.

0,429 дали 0,939 CO_2 и 0,184 H_2O, соответствует 59,69% С и 4,76% Н.

Формула $C_{42}H_{38}Ag_2O_6$ требует: 59,01% С, 4,45% Н, 25,38% Ag.

Амаровая кислота и ее соли очень горьки на вкус. Амараты, в состав которых входят тяжелые металлы, сильно заряжены электричеством, так что их едва можно растирать. Я надеюсь в скором времени представить описание нескольких других амаратов, конституция которых, по-видимому, отличается от конституции уже описанных [5].

31а

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕПИДЕНА [1]

[Журнал Русского химического общества, 1871, т. 3, с. 264—266]

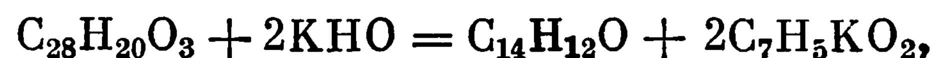
Я начал исследование различных производных лепидена, $C_{28}H_{20}O$, в надежде хоть сколько-нибудь уяснить построение частицы этого тела, и уже получил один, по моему мнению, интересный результат, который спешу сообщить Русскому химическому обществу.

Известно, что первый продукт окисления лепидена, названный оксилепиденом, $C_{28}H_{20}O_2$, образуется очень легко при действии азотной или хромовой кислоты на лепиден, растворенный в уксусной кислоте. Окисление хромовой кислотой не останавливается на образовании оксилепидена: если прибавлять к кипящему раствору оксилепидена в уксусной кислоте раствора хромовой кислоты (также в уксусной кислоте) до тех пор, пока в зеленой жидкости и после кипения заметен будет желтый

или бурый оттенок, в жидкости находим только бензойную кислоту и бензил с очень небольшим количеством какого-то смолистого тела. Но между оксилепиденом и этими последними продуктами его окисления находится еще одно переходное соединение — это двуоксилепиден[2] $C_{28}H_{20}O_3$.

Лучший способ получения этого соединения следующий: 25 *г* оксилепидена (чем мельче, тем лучше) обливают 200 *г* уксусной кислоты (она всегда берется glaciale) и прибавляют от 12—15 *г* хромовой кислоты, растворенных в 150 *г* уксусной кислоты. Медленно разогревают до 90—95°; реакция, выражающаяся зеленением смеси и едва заметным вскипанием, начинается не ранее 70°. Когда все растворилось и смесь имеет желтоватый оттенок, а не синеватый, охлаждают, причем кристаллизуются крупные ромбические, почти квадратные таблицы нового тела. Промыв их уксусной кислотой, потом спиртом и перекристаллизовав из спирта, получаются они совершенно чистыми. По предложенному рецепту мне удавалось получать до 20 *г* нового тела из 25 *г* оксилепидена. Употреблять менее хромовой кислоты, чем указано, невыгодно; лучше истребить немного двуоксилепидена, чем не довести реакции окисления до конца.

Получаемое новое тело есть двуоксилепиден, $C_{28}H_{20}O_3$. При 157° он плавится и застывает в некристаллическую смолу, которая, будучи нагрета некоторое время до 150°, делается опять кристалличною. 1 часть диоксилепидена требует для растворения 24 ч. кипящего 95% спирта, раствор можно выкипятить до появления в нем кристаллов на $^1/_3$ первоначального его объема; при охлаждении кипящего раствора в нем остается только $^1/_{17}$ доля растворенного диоксилепидена. В уксусной кислоте диоксилепиден растворяется в равном почти количестве по весу при кипячении, при охлаждении же раствора почти все растворенное выделяется в виде кристаллов. При действии хромовой кислоты двуоксилепиден разлагается и дает бензойную кислоту и бензил. Известно, как легко превращается оксилепиден действием восстановляющих веществ опять в лепиден: двуоксилепиден уже не превращается в лепиден (поэтому, конечно, и называть его двуоксилепиденом не следовало бы). Замечательно распадение этого тела при действии спиртного раствора едкого кали, даже очень слабого; при легком нагревании это тело растворяется в таком количестве спирта (содержащего едкое кали), которое едва равно $^1/_{10}$ доли того количества чистого спирта, которое могло бы растворить взятое для опыта тело даже при кипячении. В калийном растворе будут находиться дезоксибензоин, осаждающийся водою, бензойная кислота. Тот и другой продукт являются в равном по весу количестве, и нет сомнения, что реакция происходит по уравнению



$$C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5KO_2,$$

точно как бы состав нового тела выражался формулой[3]



$$C_{14}H_{10}(C_7H_5O)_2O.$$

Замечу, что мне не удавалось еще получить этого тела из дезоксибензоина,— но небезынтересно и то обстоятельство, что это уже второе тело,

которое действием едкого кали распадается на дезоксибензоин и кислоту,— вспомним бензамарон[4].

Пятихлористый фосфор превращает лепиден в тело, хорошо кристаллизующееся из уксусной кислоты. Оксилепиден, расплавленный и нагретый до легкого вскипания, превращается в особое тело, довольно подвижного состава, которое при действии спиртового едкого кали дает кислоту, хорошо кристаллизующуюся, плавящуюся около 170° и при этом переходящую, как кажется, опять в то же тело, из которого произошла,— я теперь занимаюсь этими и еще некоторыми другими продуктами из лепидена.

33(32)

ДЕЙСТВИЕ ЦИНКА НА НЕКОТОРЫЕ ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

[Журнал Русского химического общества, 1871, т. 3, с. 95—97]

При исследовании действия различных восстанавливающих веществ на галоидные производные некоторых углеродистых соединений я заметил, что цинк (зернистый и в виде опилок) действует сильно, отнимая хлор или бром.

Галоидное производное смешивается с измельченным цинком, обливается спиртом и подогревается; для многих веществ реакция начинается прежде температуры кипения; другие вещества нужно довольно долго кипятить для того, чтобы реакция совершилась; наконец, на многие галоидные производные цинк вовсе не действует при данных условиях. Цинка берется в 2 или 3 раза более того, сколько нужно для отнятия всего галоида в производном, подвергаемом реакции. Если спирт действует на галоидное соединение, можно брать эфир и другие жидкости, не действующие на соединения, но при этом реакция осложняется.

Галоидные соединения, происшедшие прямым присоединением галоидов к непредельным углеводородам, обыкновенно разлагаются цинком очень энергично — в спирте является чистый углеводород. Так, четыреххлористый нафталин превращается в нафталин; двубромистый стильбен — в стильбен; двубромистый толан — в толан; двухлористый толан — так же и т. д. Во всех почти случаях реакция идет скоро при выделении значительного количества тепла. Трудно растворимое в спирте вещество скоро все растворяется.

На производные замещения цинк никак не действует при сказанных условиях.

Замечательно действие цинка на квадрихлорбензил: тело это по составу отвечает квадрихлортолану $C_{14}H_{10}Cl_4$ и при действии амальгамы содия в кипящем спирте скоро и начисто превращается в толан[1]. Если же это тело, очень трудно растворимое в спирте, будем разогревать в этой

жидкости с цинком, оно быстро растворяется при сильной реакции. Из слитого раствора при охлаждении скоро кристаллизуются ромбические пластинки, срастающиеся в широкие листки, довольно трудно растворимые в спирте (1 ч. в 10 ч. спирта в 95%), плавящиеся при 153° С, перегоняющиеся без разложения и имеющие состав $C_{14}H_{10}Cl_2$. Цинк в спирте и даже в уксусной кислоте на них не действует; амальгама содия в спирте превращает их в толан; спиртовый раствор едкого кали в запаянной трубке при 160° на них не действует. В жидкости, из которой выкристаллизовались пластинки, содержится еще другое тело, в количестве вдвое большем против первого,— это очень легко растворимые в спирте шестисторонние иголки. Получить их в чистом состоянии можно перекристаллизованием и отборкою отдельных кристаллов при посредстве лупы. Чистое тело плавится при 63° С, перегоняется без разложения; растворяется во всяком количестве крепкого кипящего спирта. Цинк в спирте и в уксусной кислоте на него не действует, амальгама содия превращает его в толан. По анализу, состав его одинаков с составом пластинчатого тела, образующегося вместе с ним из квадрихлорбензила. До сих пор я не мог еще найти реакции, которая объясняла бы причину изомерии этих двух тел [2]. Оба они легко растворяются в эфире. При разложении квадрихлорбензила одним цинком в спирте или цинком в уксусной кислоте всегда образуется приблизительно $^1/_3$ пластинок и $^2/_3$ иголок. Реакция так чиста, что из 10 *г* $C_{14}H_{10}Cl_4$ получается от 2,2 до 2,4 *г* пластинок и от 5 до 5,2 *г* игол, всего от 7,1 до 7,6 *г* продуктов. Из 10 *г* $C_{14}H_{10}Cl_4$ следует получить 7,8 *г* $C_{14}H_{10}Cl_2$.

Реакция цинка на хлорангидриды кислот, в чистом эфире, не так проста; образуются, как кажется, несколько тел.

35(34)

ОБ ОКСИЛЕПИДЕНЕ

[Журнал Русского химического общества, 1873, т. 5, с. 16—24]

В статье о лепидене * я заметил, что оксилепиден, расплавленный и разогретый до начала легкого вскипания (отделение пузырьков газа из расплавленного тела начинается при температуре около 340°, и термометр вдруг поднимается за предел 360°), застывает в прозрачную смолистую некристаллическую массу, твердеющую только при температуре около 60° и растворяющуюся легко и не в очень большом (раз 8 или 10 по объему) количестве эфира; при этом смолистая масса как бы тает в эфире, и если последнего взято мало, то выделяются кристаллы во время самого растворения, если же количество эфира достаточно, то сначала все растворится и кристаллы начинают выделяться лишь через несколько

* Bulletin de l'Académie de St.-Pétersbourg. T. XI, p. 151 [1].

времени, и их всегда бывает три рода: одни пластинчатые, другие в виде коротких 4-гранных призм, третьи в виде мелкого матового порошка. При испарении эфира выделится еще лишь небольшое количество пластинчатых кристаллов и останется немного смолы: чистых кристаллов получается обыкновенно по весу около 96% оксилепидена, взятого в работу, если только зараз его берется не более 10 гр.; только 4% остается в виде смолы и причитается на потери. Оба первые вида кристаллов припадлежат одному телу, так что, растворив все кристаллические продукты в кипящем спирте, получим при охлаждении раствора только два рода кристаллов: пластинчатые и октаэдрические, первые образуются в гораздо большем количестве, чем вторые; именно этих вторых получается редко более 2 частей на 100 частей пластинок; пластинки оседают первые, вид их ромб значительно удлиненный, на 5 *мм* длины, ширина доходит до 1 *мм*, толщина же — до $^1/_2$. Октаэдрические кристаллы очень мелки, под микроскопом при линейном увеличении около 120 они представляются в виде как будто правильных октаэдров желтоватого цвета; чистые, они почти нерастворимы в спирте, смешанные же с большим количеством пластинок растворяются довольно не трудно, но все-таки эти два рода кристаллов можно отделить друг от друга кристаллизованием из спирта и получить чистые октаэдры, перекристаллизовав их из уксусной кислоты.

Пластинчатые кристаллы нерастворимы в воде; одна часть их растворяется в 14,5 частях кипящего 95% спирта; раствор можно укипятить при постоянном мешании до того, что останется только 4,5 ч. спирта на 1 ч. тела, и тут жидкость замутится, как от осаждающегося масла, вдруг сильно вскипит и застынет в кристаллическую массу, которая опять потребует 14,5 ч. кипящего спирта на 1 ч. тела для растворения. При охлаждении такого раствора кристаллизуется $^9/_{10}$ ч. растворенного тела и только $^1/_{10}$ ч. остается растворенною в 14,5 холодного спирта. При свободном испарении спиртного раствора я получал иногда очень крупные кристаллы этого тела: наклоненные ромбические призмы более 10 *мм* в длину и в ширину и миллиметров 6 в толщину.

В уксусной кислоте тело растворяется очень легко, 1 ч. в 1 ч. кипящей кислоты, при охлаждении не очень скоро кристаллизуется в полушары, образованные из длинных листочков, концентрически расположенных, и весь раствор скоро застывает; если даже растворить 1 ч. тела в $2^1/_2$ ч. уксусной кислоты, то по охлаждении весь раствор застывает в мягкую массу.

При 130° тело ничего не теряет в весе, в волосной трубке плавится при 136°; по охлаждении застывает в смолистую массу некристаллическую. Цинк не действует на тело, растворенное в уксусной кислоте.

Анализы дали следующие результаты:

0,369 ⟨гр.⟩ тела дали 1,171 CO_2 и 0,188 H_2O, т. е. 86,57% C и 5,20% H.

Отсюда вычисляется формула $C_{28}H_{20}O_2$, которая требует 86,59% C и 5,15% H.

Следовательно, наше тело есть изомер оксилепидена. Мы сейчас увидим, что и октаэдрические кристаллы, образовавшиеся вместе с пластинчатыми из расплавленного оксилепидена, представляют также изомер с оксилепиденом, поэтому я буду называть эти три изомера по их кристаллическому виду: оксилепиденом игольчатым, оксилепиденом пластинчатым и оксилепиденом октаэдрическим [2].

Спиртовый раствор едкого кали действует очень трудно на игольчатый оксилепиден, еще труднее — на октаэдрический, между тем как пластинчатый растворяется в спирте, содержащем едкое кали, гораздо легче, скорее и в большем количестве, чем в чистом спирте; 20 гр. чешуйчатого растворяются уже при 80° в 40 гр. спирта, содержащего 5 гр. едкого кали, при охлаждении такого раствора ничего не осаждается, равно и при смешении его с водою. Заметим, что если пластинчатый оксилепиден содержит примесь октаэдрического, то этот последний не изменяется и не растворяется в нашем случае, что и даст возможность отделить совершенно эти два изомера друг от друга. Смешав с водою раствор пластинчатого оксилепидена в спирте, содержащем едкое кали, отогнав спирт и прилив к кипящей водной жидкости уксусной кислоты, получим смолистый осадок, слегка желтоватого цвета,— в тепле этот осадок мягок, при обыкновенной температуре тверд и очень хрупок, он легко растворяется в водном растворе едкого кали и в водном аммиаке; из этих растворов избыток щелочи выделяет жидкую мылу подобную массу, легко растворимую в воде и спирте; это калийная или аммиачная соль особенной кислоты, которая выделяется кислотами из горячего водного раствора ее солей в виде смолы, она нерастворима в воде, легко растворяется в эфире, не очень легко в спирте и хорошо кристаллизуется из обоих растворов; кристаллы, получаемые из эфирного раствора при свободном испарении его, иногда бывают довольно крупны. 10 ч. кислоты растворяются в 35 ч. кипящего 95% спирта, при охлаждении осаждаются 8,4 ч. кристаллов и только 1,6 ч. остаются в растворе. Кристаллы, образовавшиеся в спиртном растворе, имеют вид тонких пластинок, срастающихся обыкновенно в полушары; пластинки — 4-сторонние прямоугольники, на узких сторонах их иногда сидят кисточки из игольчатых кристаллов. Часто кислота осаждается в виде прозрачных бородавчатых масс. Эфирный раствор кислоты дает при испарении 4-сторонние призмы, которых длина превосходит 1 центиметр при 10 гр. растворенной кислоты, чаще же из эфирного раствора кислота осаждается в виде пластинок, подобных пластинкам, осаждающимся в спиртном растворе.

При 170° кислота еще ничего не теряет в весе, мелко истертая начинает плавиться при 196°, при этом пучится, отделяет пузырьки, наконец принимает вид прозрачной смолистой массы, не тускнеющей и не совсем твердеющей даже при температурах, сравнительно очень низких, напр. при 70°. Эта смолистая масса содержится во всех отношениях, как перегретый игольчатый оксилепиден, с тою разницею только, что при растворении ее в спирте или эфире получается один чистый пластинчатый оксилепиден. При 200° отделение пузырей из кислоты и превращение ее в смолистую массу происходит быстрее; выше этой температуры разогре-

вать бесполезно, потому что в смолистой массе не происходит никакого изменения до начала перегонки, кислота, превращаясь при 196° в смолистую массу, теряет в весе от 4,44% до 4,49%; эта потеря состоит из чистой воды, при 200° потеря та же: 0,890 кислоты потеряли при 196° 0,040, т. е. 4,49%; 1,003 кислоты потеряли при 200° 0,0446, т. е. 4,44%.

0,350 ⟨гр.⟩ кислоты, высушенной при 130°, дали: 1,058 CO_2 и 0,173 H_2O, т. е. 82,44% C и 5,49% H.

Формула $C_{28}H_{22}O_3$ требует 82,75% C и 5,41% H; если эта кислота теряет при плавлении H_2O, то потеря должна быть равна 4,43%; мы нашли 4,44—4,49%.

Следовательно, пластинчатый оксилепиден есть как бы ангидрид кислоты, оба эти тела легко переходят друг в друга.

Октаэдрический оксилепиден очень мало растворяется в спирте; 1 ч. его требует для растворения 76 ч. кипящей уксусной кислоты, при охлаждении 96% растворенного оседает и только 4% остается в растворе. Октаэдры, два раза перекристаллизованные из уксусной кислоты и высушенные при 140°, плавятся в волосной трубке при 232°, около 200° расплавленное застывает в кристаллическую массу. От действия кипящего даже крепкого спиртного раствора едкого кали не изменяются и после долгого кипячения, но в запаянной трубке при 150°—180° после 5-часового нагревания все растворилось; по охлаждении трубки в жидкости образовалось немного кристаллов, имеющих вид пластинок, остальное превратилось в смолистое тело, растворимое в водном растворе едкого кали.

Элементарный состав октаэдров одинаков с составом оксилепидена:

0,325 ⟨гр.⟩ октаэдров дали 1,030 CO_2 и 0,157 H_2O, т. е. 86,41% C и 5,36% H.

0,350 кристаллов другого приготовления дали 1,110 CO_2 и 0,167 H_2O, т. е. 86,49% C и 5,30% H.

Формула оксилепидена $C_{28}H_{20}O_2$ требует 86,59% C и 5,15% H.

Этот октаэдрический изомер труднее двух других растворяется, труднее плавится и изменяется от действия жара и различных реагентов; наиболее легкорастворимый, легкоплавкий и изменяющийся при действии некоторых веществ, напр. окисляющих и едкого кали, будет пластинчатый; игольчатый же, т. е. тот, который прямо происходит из лепидена при действии окисляющих веществ, по плавкости, растворимости и изменяемости с едким кали стоит в средине их; по действию восстановляющих веществ подвергается легче обоих — переходя в лепиден, легче обоих изменяется от температуры, распадаясь на пластинчатый и октаэдрический.

При сухой перегонке все изомеры дают смолистую массу, очень похожую по виду и по отношению к эфиру на перегретый игольчатый оксилепиден. Если для промывки смолистого перегона взято немного эфира, то извлекается тело, имеющее свойства кислоты, и, кажется, дифенил,— и остается кристаллическое вещество, которое для конечного очищения от примесей перекристаллизовывается из спиртного раствора едкого кали, промывается спиртом и водою и вновь кристаллизуется из чистого спир-

та. Кристаллы тела — почти прямоугольные пластинки, растворяются 1 ч. в 18 ч. кипящего 95% спирта, по охлаждении остается в растворе только 1 ч. в 266 ч. спирта; в спиртном растворе едкого кали растворяются не легче, чем в чистом спирте, но, напротив, как будто немного труднее: 40 гр. спирта, содержащего 0,600 гр. едкого кали, растворили при кипячении только 2 гр.; по охлаждении этого раствора кристаллизовались неизмененные пластинки. Тело это при 130° в весе не изменялось, в волосных трубках плавится при 150°, при охлаждении остается прозрачным, смолистым, некристаллическим.

Анализы дали следующие результаты:

От 0,404 ‹гр.› тела получилось: 1,341 CO_2 и 0,204 H_2O, т. е. 90,52% C и 5,61% H.

От 0,346 тела другого приготовления получилось: 1,146 CO_2 и 0,176 H_2O, т. е. 90,32% C и 5,65% H.

Эти числа приводят к формуле $C_{28}H_{20}O$, которая требует 90,32% C и 5,37% H. Следовательно, по элементарному составу тело это есть изомер лепидена[3]. Исследование продуктов окисления этого тела, равно как и продуктов окисления пластинчатого и октаэдрического оксилепидена, еще не привело к окончательным результатам.

Действие пятихлористого фосфора на оксилепидены различно: пластинчатый оксилепиден и кислота из него при слабом разогревании с $PhCl_5$ превращаются легко в буроватую жидкость, которая по промывке водою и перекристаллизовании из спирта возвращает вновь пластинчатый оксилепиден. Выливаем ли мы жидкую массу (полученную при подогревании пластинчатого оксилепидена или кислоты из него с $PhCl_5$ или даже при разогревании до отгона $PhCl_5$, взятого в избытке) в воду или в 95% спирт, все равно получаем только пластинчатый оксилепиден. Но если будем разогревать смесь пластинчатого оксилепидена с избытком $PhCl_5$ (я брал обыкновенно равные количества того и другого по весу и прибавлял около $^1/_2$ $PhOCl_3$ против веса оксилепидена) в запаянной трубке от 180 до 200° и часов через 12 откроем охлажденную трубку, то из нее отделится много газа HCl. Если оставшуюся в трубке желтую жидкость выльем в воду, хорошо промоем, высушим и обольем эфиром,— частями 4-мя или 5-ю по весу, то останется белый порошок, который по перекристаллизовании из уксусной кислоты ‹дает› около 60% (против взятого в работу пластинчатого оксилепидена) кристаллов; кристаллы эти все сростки, форму их определить трудно; 1 ч. их растворяется в 22,8 ч. кипящей уксусной кислоты, при охлаждении раствора почти все оседает. По внешнему виду и по растворимости кристаллы очень похожи на квадрихлоробензил; плавятся они при 185°, причем в весе не изменяются.

Анализ дал следующие результаты:

Из 0,497 ‹гр.› тела, высушенного при 140°, получено: 1,456 CO_2 и 0,2085 H_2O, т. е. 79,59% C и 4,66% H.

Из 0,361 тела получено 0,122 AgCl, или 8,26% Cl.

Формула $C_{28}H_{19}ClO_2$ требует 79,52% C, 4,49% H и 8,40% Cl. Следовательно, анализированное тело есть однохлорооксилепиден.

В Annalen der Chemie und Pharmacie., Bd. CLIII, pag. 349, помещена статья д-ра Дорна[4] о тионессале[5], лепидене и проч., в этой статье описано несколько хлористых продуктов лепидена и оксилепидена, но между ними нет однохлорооксилепидена; я сделал несколько опытов с целью определить разность действия $PhCl_5$ на изомеры оксилепидена и лепидена в отношении к действию $PhCl_5$ на обыкновенный лепиден и на игольчатый оксилепиден и пришел к результатам, не соответствующим вполне результатам, полученным г. Дорном. Замечу, что эта разность не касается добытого г. Дорном интересного факта незаменимости группы НО в лепидене и игольчатом оксилепидене[6] хлором при действии на них $PhCl_5$.

Вот два определенных результата, пока мною полученных. Если 1 ч. лепидена нагревать с 1 ч., или немного более, $PhCl_5$ (с прибавкою $PhOCl_3$ или без оной, все равно) до отгонки всего избытка последнего, т. е. до тех пор, пока бурая жидкость, легко вскипающая и отделяющая пузыри газа, между прочим, и HCl, перестанет вскипать и отделять газы и примет желтый цвет с легким зеленовато-грязным оттенком, то остается смолистая масса, которая не тускнеет и после долгого лежания, но только растрескивается, легко растворяется в эфире; раствор этот при испарении дает игольчатые кристаллы, они нелегко растворяются в уксусной кислоте — 1 ч. в 20 ч. кипящей, и по охлаждении выделяются в виде иголок, похожих на игольчатый оксилепиден, 1 ч. их растворяется в 66 ч. кипящего 95% спирта; как из уксусной кислоты, так и из спирта при охлаждении почти все кристаллизуется, и в холодной жидкости остается едва $^1/_{10}$ доля растворенного. Тело плавится при 169°. Анализ дал следующие результаты:

Из 0,378 ⟨гр.⟩ тела, высушенного при 130°, получилось 1,060 CO_2 и 0,150 H_2O, т. е. 76,47% С и 4,10% Н.

Из 0,404 тела получилось 0,257 AgCl, т. е. 15,73% Cl.

Эти числа ведут к формуле $C_{28}H_{18}Cl_2O$, которая требует: 76,2% С, 4,1% Н и 16,1% Cl. Следовательно, тело есть бихлорлепиден. Тело такого состава у г. Дорна плавится при 156°, растворяется легко в уксусной кислоте и трудно в эфире и алкоголе.

Если будем действовать большим избытком $PhCl_5$, 3—4 частями по весу на 1 ч. лепидена, смоченного $PhOCl_3$ или нет, все равно, при постепенном подогревании сначала градусов до 100, то увидим, что часть смеси превратится в красно-бурую жидкость и много $PhCl_5$ останется нерастворенным; если теперь постепенно же разогревать градусов ⟨до⟩ 115—120°, не выше, и когда все растворится (по охлаждении жидкость застывает), вылить жидкую массу, не охлаждая ее, понемногу в воду, промыть хорошенько и полученную твердую массу облить эфиром, то увидим, что эфир растворит из нее очень мало, окрашиваясь в желтый цвет; из 10 ч. лепидена получается до 12 ч. промытых эфиром, совершенно белых, мелкоигольчатых кристаллов, трудно растворимых в спирте и эфире: 1 ч. их требует 90 ч. кипящего эфира для растворения; 1 ч. их растворяется в 13,7 ч. кипящей уксусной кислоты, при охлаждении остается только 1 ч. в 146 ч. уксусной кислоты,— остальное кристаллизуется в виде иголок,

очень похожих на игольчатый оксилепиден, плавятся они при 202°, причем в весе ничего не теряют.

0,518 ⟨гр.⟩ тела, высушенного при 140°, дали 1,389 CO_2 и 0,186 H_2O, т. е. 73,13% C и 4,20% H.

0,078 тела другого изготовления, высушенного при 130°, дали 1,018 CO_2 и 0,1435 H_2O, т. е. 73,44% C и 4,21% H.

0,410 тела дали 0,260 AgCl, т. е. 15,68% Cl.

Состав тела выражается, следовательно, формулою $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$, которая требует: 73,52% C, 3,93% H и 15,53% Cl.

Полученный г. Дорном из бихлортионессала продукт соответствует по составу нашему телу, но, по его описанию, плавится при 178° и растворяется довольно легко в спирте и уксусной кислоте. Г. Дорн не получил продукта, имеющего состав бихлороксилепидена при действии $PhCl_5$ на лепиден и на оксилепиден.

Замечу, что при неосторожном разогревании смеси лепидена с $PhCl_5$ я иногда получал очень мало трудно растворяющегося в эфире продукта, и этот продукт был не бихлороксилепиден, а просто игольчатый оксилепиден.

35а

ЗАМЕТКА О БЕНЗОИНЕ[1]

[Журнал Русского химического общества, 1873, т. 5, с. 398]

Бензоин не перегоняется без разложения, даже при неосторожном сплавлении в больших количествах он желтеет и издает запах бензоиловодорода. Перегнанный два или три раза в количестве около 30 *г*, он превращается совершенно в смесь, состоящую преимущественно из бензоиловодорода, бензила и дезоксибензоина; при этом разложении всегда образуется вода.

Бензоиловодорода, легко отделяемого перегонкою с водою, получается около $^1/_3$ разложившегося бензоина, бензила немного более $^1/_3$, дезоксибензоина менее, других продуктов образуется очень мало, отделить их и получить в чистом виде не удалось.

Образующийся здесь дезоксибензоин кристаллизуется часто плоскими иглами и по наружному виду не походит на обыкновенный дезоксибензоин, получаемый восстановлением бензоина или хлоробензила, но он плавится при 55° Ц, так же как и обыкновенный, также легко растворяется в спирте и эфире и при действии азотной кислоты также дает нитродрациловую кислоту[2] и нитробензил, образующий со спиртным раствором кали азобензойную кислоту. Вероятно, эта разница в кристаллическом виде зависит от примеси небольшого количества какого-нибудь особенного продукта, трудно отделяемого. Когда пар бензоина проводится через трубку, раскаленную умеренно, до темно-красного жара, то получаются те же продукты разложения и почти в том же количестве.

37(36)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИЛЕПИДЕНА

[Журнал Русского химического общества, 1875, т. 7, с. 186—196]

В записке об оксилепидене* я показал, что игольчатый оксилепиден превращается при перегревании в два изомера: один из них, названный октаэдрическим оксилепиденом, образуется при реакции перегревания только в очень малом количестве, и мне редко удавалось получать его до 4% взятого в работу количества оксилепидена. Теперь же удалось найти условия, при которых обыкновенный игольчатый оксилепиден почти весь начисто превращается в октаэдрический; это превращение происходит при действии спиртного раствора едкого кали или натра на игольчатый оксилепиден. Работа должна быть ведена следующим образом: игольчатый оксилепиден обливают таким количеством 95% спирта, которое при кипении может растворить едва $^1/_7$ долю его, в этом спирте растворяется предварительно едкое кали или едкий натр в количестве, почти равном количеству обрабатываемого оксилепидена, обыкновенно я брал враз 20 грм. игольчатого оксилепидена, обливал 300 грм. спирта, в котором было растворено 15 гр. кали или натра; смесь кипятилась с обратным холодильником, чтобы спирт не улетал, в продолжение часов 12, пока игольчатые кристаллы, легко поднимающиеся со дня сосуда и движущиеся в кипящей жидкости, все исчезнут и превратятся в более тяжелые, легко оседающие на дно крупинки, которых форма под микроскопом окажется одинаковою с формою так названного октаэдрического оксилепидена. Если в вынутой пробе микроскоп покажет, что превращение еще вполне не совершилось, то следует опять кипятить несколько часов; если при кипении раствор, всегда желтеющий, сделается очень бур, то его нужно, по охлаждении, слить с осадка; последний сполоснуть спиртом и кипятить со свежим щелочным спиртным раствором, взятым в указанном выше количестве. Из 20 грамм игольчатого оксилепидена я получал обыкновенно 15 грамм октаэдрического: для совершенного очищения требовалось только осевший, нерастворившийся продукт промыть спиртом, иногда эфиром, если он недостаточно бел, потом водою и перекристаллизовать из кипячей уксусной кислоты. Заметим, что спирт с кали или натром, уже действовавший на игольчатый оксилепиден и растворивший определенное количество последнего, будучи влит на новое количество игольчатого оксилепидена, изомеризует его почти весь сполна; я нахожу не всегда выгодным пользоваться этим обстоятельством, потому что продукт может получиться окрашенным в желтый цвет и обесцветить его перекристаллизовкою будет очень трудно. Спирт, слитый с зернистого остатка, т. е. с образовавшегося октаэдрического оксилепидена, может быть укипячен до разделения на два слоя и из него ничего не осядет; если взять игольчатый оксилепиден и облить его таким количеством спирта, содержащего кали или натр, в котором при кипении он весь растворится, то к

* Bull. de l'Ac. de St-Pétersb., t. 18, p. 266 и ЖРХО, т. 5(1), 16[1].

этом растворе и при очень продолжительном кипячении не образуется октаэдрического оксилепидена, а по отгонке спирта раствор, точно так же, как в предыдущем опыте, слитый с образовавшегося октаэдрического оксилепидена, разделится на два слоя: нижний будет водный раствор кали или натра, а верхний — маслообразный, желтый, сильнощелочной, он со спиртом и эфиром смешивается во всякой пропорции, от прилития равного по объему количества воды не мутится, но от большого количества воды, равно как и от кислоты, оседает в нем смолистое вещество, из которого промывкою эфиром и перекристаллизованием в уксусной кислоте получается неизмененный игольчатый оксилепиден, почти в том количестве, на которое вес игольчатого оксилепидена, взятого в работу, разнится от веса полученного октаэдрического оксилепидена.

Имея в достаточном количестве октаэдрический оксилепиден, я исследовал некоторые его производные, именно продукты его перегревания, восстановления и окисления, проводя параллель между ним и игольчатым его изомером.

При перегревании он весь переходит в пластинчатый изомер [2], и только при самом осторожном ведении дела малая часть его ускользает от превращения и остается без изменения; это объясняет, почему при перегревании игольчатого изомера я получил не более 4 частей октаэдрического на 96 ч. пластинчатого [3].

Восстановление октаэдрического оксилепидена производилось двумя способами: 1) цинком в уксусной кислоте и 2) амальгамою содия в спирте. По первому способу на 1 часть октаэдр⟨ического⟩ оксилепидена наливалось 14 ч. уксусной кис⟨лоты⟩, следовательно, только $^1/_3$ количества, нужного для растворения, кипятилось и прибавлялось цинка; через несколько времени все растворялось, кипятилось еще минут пять, потом жидкость выливалась в воду, осадок промывался водою, высушивался и обрабатывался три раза последовательно, каждый раз 10 ч. свежего эфира на 1 часть осадка — значительная часть последнего растворялась, и только 15% количества октаэдрич⟨еского⟩ оксилепидена, взятого для восстановления, оставалось нерастворенным. Этот остаток почти вовсе нерастворим в холодном эфире и спирте, 1 ч. его требует 112 ч. кипящей уксусной кис⟨лоты⟩ для растворения, из раствора при охлаждении оседает до 99% растворенного в виде тонких, длинных, плоских, разъединенных иголок. Чистое, два раза перекристаллизованное тело плавится при 251° С; анализы приводят к формуле $C_{28}H_{22}O_2$.

0,3854 ⟨гр.⟩ тела дали 1,216 CO_2 и 0,206 H_2O, отвечает: 86,05% C и 5,93% H.
0,350 тела дали 1,107 CO_2 и 0,189 H_2O, отвечает: 86,25% C и 6,00% H.
Формула $C_{28}H_{22}O_2$ требует: 86,15% C и 5,64% H.

Следовательно, наше тело есть оводороденный оксилепиден [4].

Растворившаяся довольно легко в эфире большая часть продукта восстановления октаэдрического оксилепидена цинком в уксусной кислоте есть обыкновенный лепиден; он произошел из октаэдр⟨ического⟩ оксилепидена при отнятии кислорода; следов⟨ательно⟩, в действии цинка на октаэдр⟨ический⟩ изомер совершаются две реакции, отношение энергий кото-

рых, может быть, выразится отношением количеств двух образующихся продуктов.

Действуя амальгамою содия (Na_2Hg) на октаэдрический оксилепиден в очень кислых спиртных растворах, я получал те же продукты и почти в тех же относительных количествах; труднорастворимого продукта оводородения получалось постоянно немного больше, именно до 18%; реакция производилась таким образом: 1 ч. октаэдрич⟨еского⟩ оксилепидена растворялась в 42 ч. кипячей уксусной кислоты, приливалось двойное по объему количество спирта и в смесь клалась понемногу амальгама содия, при подогревании до кипения; когда все оставалось в растворе и в темной жидкости, последняя вливалась в воду, осадок выливался, сушился и эфиром разделялся на часть нерастворимую, которая была оводороденный оксилепиден, и на растворимую, в которой содержался лепиден.

Производя восстановление окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена посредством амальгамы содия в спиртной жидкости сильнощелочной, след⟨овательно⟩, без прибавления кислот, или почти средней с прибавлением небольшого колич⟨ества⟩ кислоты, получался тоже труднорастворимый продукт в очень малом количестве; по виду кристаллов он не отличался от описанного уже продукта оводородения. В последнем случае на 1 ч. октаэдр⟨ического⟩ оксилепидена наливалось 50 ч. спирта, кипятилось и прибавлялось от 12 до 15 ч. амальгамы содия, кипение поддерживалось легкое и наблюдалось, чтобы жидкость немного укипала, и если приливалась уксусная кис⟨лота⟩, то чтобы она не делалась сильнокисла, а оставалась постоянно почти среднею; через некоторое время (для 10 гр. окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена через 3 часа) все растворялось; вылив жидкость в воду и обрабатывая полученную смолистую массу эфиром, разделяем ее на две части: труднорастворимый оводороденный продукт и легкорастворимое смолистое вещество.

Из игольчатого оксилепидена мы получим те же два вещества, действуя на него амальгамою содия при следующих условиях: на 1 ч. оксилепидена наливаем 20 ч. спирта и, постоянно кипятя жидкость, прибавляем понемногу уксусную кислоту и амальгаму содия, наблюдая, чтобы жидкость оставалась постоянно почти нейтральной. Через некоторое время для 10 гр. оксилепидена через $1^1/_2$ часа после прибавления 150 гр. амальгамы сливаем раствор и перекристаллизовываем оставшуюся нерастворенную часть (около $^1/_3$ обработанного оксилепидена) из уксусной кислоты, получаем игольчатые кристаллы, которые по темп⟨ературе⟩ плавления 251° не отличаются от труднорастворимого оводороденного оксилепидена; в слитой спиртной жидкости найдем легко лепиден.

При действии цинка в уксусной кис⟨лоте⟩ на игольчатый оксилепиден нам не удалось получить тр⟨удно⟩растворимого продукта; весь оксилепиден, кажется, сполна превращается в лепиден.

Окисление октаэдрич⟨еского⟩ оксилепидена происходит трудно; лучшие результаты я получал при следующих условиях: 1 ч. окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена обливал в цилиндре 10 ч. уксусной кислоты, кипятил и вносил немного кристаллов хромовой кислоты, подождав окончания реакции, выражающейся вскипанием, разогревал снова до кипения и снова вносил хро-

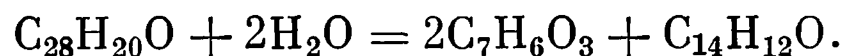
мовую кислоту и так продолжал до тех пор, пока окт⟨аэдрический⟩ оксилепиден, оседающий легко на дно цилиндра, весь исчезал; раствор кипятил еще немного, охлаждал, и если при этом в нем не оседали кристаллы окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена, то выливал его в воду, осадок хорошо промывал водою и перекристаллизовывал из спирта. При охлаждении кипячего спиртного раствора кристаллизуется новое тело в виде белых крупных ромбических пластинок (при количестве 2-х гр. осаждающегося тела, пластинки эти имеют до 3-х *мм* длины, $1^1/_2$ *мм* ширины и $^1/_2$ *мм* толщины), поверхность их изборождена параллельно сторонам ромба, они имеют перламутровый блеск, срастаются по нескольку вместе острыми углами ромба,— эти углы часто бывают притуплены. Операцию окисления вести довольно нелегко, и, при всей возможной осторожности, я не мог получить из 3 частей окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена более 1 части пластинок; вместе с ними всегда образуется много бензойной кислоты, которая остается в промывной воде. Если кристаллизующиеся из спирта пластинки содержат еще октаэдрич⟨еский⟩ оксилепиден, то для очищения лучше всего растворить их в уксусной кислоте и осторожно подвергнуть вновь действию хромовой кислоты. Чистые пластинки плавятся при 164° С; 1 ч. их растворяется в 10 ч. кипячего спирта, при охлаждении кристаллизование начинается не скоро, но со временем почти все растворенное выпадает. В укс⟨усной⟩ кис⟨лоте⟩ пластинки растворяются легко: 1 ч. требует около 4 ч. В эфире растворяются труднее, чем в спирте. Анализы дали формулу $C_{28}H_{20}O_3$.

0,3635 ⟨гр.⟩ тела дали 1,1095 CO_2 и 0,168 H_2O, отвечает 83,24% С и 5,13% Н.

0,341 тела дали 1,041 CO_2 и 0,157 H_2O, отвечает 83,22% С и 5,11 Н.

Формула $C_{28}H_{20}O_3$ требует 83,16% С и 4,95% Н.

Следовательно, этот продукт окисления окт⟨аэдрического⟩ оксилепидена изомерен с биоксилепиденом, полученным мною из игольчатого оксилепидена *; он одинаков с ним по составу, но отличается от него физическими свойствами и содержится иначе к химическим реагентам: так, спиртный раствор кали на него не действует, и после долгого кипячения он кристаллизуется в нем без изменения, между тем как биоксилепиден при растворении в спирте, содержащем едкое кали, тотчас же превращается в бензойную кислоту и дезоксибензоин по уравнению



$$C_{28}H_{20}O + 2H_2O = 2C_7H_6O_3 + C_{14}H_{12}O.$$

В помянутой выше записке я описал под именем бихлороксилепидена один продукт действия пятихлористого фосфора на лепиден. Состав тела отвечает этому названию, но, чтобы с достаточною ясностью показать его отношение к игольчатому оксилепидену, нужно было подробнее исследовать его свойства. Я проделал с ним все те реакции, которые с игольчатым оксилепиденом дали положительные результаты.

При перегревании, производимом точно так же, как и с игольчатым оксилепиденом, бихлороксилепиден дает два изомера: один, легко растворимый в эфире, спирте и уксусной кислоте, оседает из растворов в этих жид-

* Zeitschr. f. Chemie, 2. ⟨Folge⟩, VII, 483[5].

костях в виде мягкой полужидкой смолы, которая по содержанию своему к спиртному раствору едкого кали отвечает пластинчатому оксилепидену: в этой реакции она присоединяет к одной своей частице частицу воды и дает одноосновную кислоту. Растворив смолистую массу (оставшуюся по испарении эфира, которым был обработан нагретый бихлороксилепиден) в спирте, содержащем немного едкого кали, прокипятив, смешав с водою, отогнав спирт, процедив, если водная жидкость окажется не совершенно светла, и смешав с уксусною кислотою, получим желтоватое смолистое тело, мягкое в кипящей воде, твердое и очень хрупкое при обыкновенной температуре. Чтобы из этого тела приготовить чистую кислоту, его нужно растереть в порошок и смочить небольшим количеством уксусной кислоты; при прикосновении с нею порошок размякнет, частию растворится, потом опять спечется и затвердеет; если теперь спекшуюся массу разотрем и будем промывать холодною уксусною кис⟨лотою⟩, то остающееся на фильтре вещество скоро сделается совершенно бело и будет чистая бихлороксилепиденовая кислота. Если на смолистый продукт действия кали на растворимую в эфире часть перегретого бихлороксилепидена, растертый в порошок, нальем сразу много уксусной кислоты, то он весь растворится, но потом через несколько минут светлый раствор замутится и даст белый отсад, то же вещество, которое получается при промывке смолы малыми количествами уксусной кис⟨лоты⟩, только в меньшем количестве. — Я сказал, что это вещество есть хлорокислота, отвечающая кислоте, получаемой действием спиртного раствора кали из пластинчатого оксилепидена; состав и химические свойства вещества ясно доказывают это; оно худо кристаллизуется из спирта и эфира; лучше всего из уксусной кислоты; 1 ч. его растворяется в 16 ч. кипячей уксусной кис⟨лоты⟩, при охлаждении раствор не скоро дает кристаллы, но через несколько времени из него выпадает почти все растворенное тело в виде ромбических пластинок, редко отдельных, а большею частью сросшихся лучеобразно в кучки; плавится кислота при 182° C, немного выше этой температуры начинает терять в весе, пучится и при 200° C потеря дойдет до 3,7—3,9% и потом не увеличивается и при более сильном разогревании; при охлаждении тело имеет вид слегка желтоватой, совершенно прозрачной, твердой, хрупкой смолы; это та же смола, из которой действием кали произошла кислота; следовательно, мы здесь встречаем те отношения, которые наблюдали между пластинчатым оксилепиденом и оксилепиденовою кислотою. Состав нашей хлорокислоты по анализу отвечает формуле $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$.

0,378 ⟨гр.⟩ тела дали 0,981 CO_2 и 0,147 H_2O, отвеч⟨ает⟩ 70,77% C и 4,31% H.

0,390 тела дали 0,230 AgCl, отвечает 14,58% Cl.

Формула $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$ требует: 70,73% C, 4,21% ⟨H⟩ и 14,94% Cl.

Потеря при разогревании до 200° C отвечает H_2O, и мы определили эту потерю в 3,7—3,9%; формула требует 3,79%. След⟨овательно⟩, наша кислота может быть названа би⟨хлор⟩оксилепиденовой кислотою.

Легко растворимый в эфире бихлороксилепиден составляет главный продукт реакции перегревания игольчатого бихлороксилепидена, вместе с ним образуется немного (3—4%) очень трудно растворимого тела; это тело

должно, вероятно, отвечать октаэдрическому оксилепидену,— и в самом деле оно имеет состав игольчатого бихлороксил⟨епиден⟩а; при перегревании почти все уничтожается, превращаясь в легкорастворимый дихлоризомер, дает ту же по составу и свойствам кислоту и, наконец, образуется в большом количестве из игольчатого бихлороксилепидена при действии на него спиртного раствора кали или натра, взятого в количестве, могущем и при кипении растворить не более $^{1}/_{10}$ доли обрабатываемого бихлороксилепидена (1 часть последнего требует для растворения 100 частей кипящего 95% спирта).

Кипятя часов 20—24, с допущением перерывов, 20 гр. игольчатого бихлороксилепидена в 200 гр. спирта, в котором предварительно растворено 15 гр. едкого натра, мы увидим, что весь игольчатый бихлороксилепиден пропадет и наместо его явится тело, отличающееся уже своею кристаллическою формою, это толстые короткие 4-сторонние призмы, сросшиеся в группы по дуге кривой; под микроскопом такой сросток походит несколько на загнутый по кривой, зазубренный рог оленя. Это — то же тело, которое получается в малом количестве при перегревании игольчатого бихлороксилепидена, след⟨овательно⟩, относительно игольчатого бихлороксилеп⟨идена⟩ оно — то же самое, что октаэдрический оксилепиден относительно игольчатого оксилепидена; я получал его в описанной реакции 16 гр. из 20 гр. игольчатого. Слитый с кристаллов, спиртно-щелочной раствор имеет все свойства соответствующего раствора, слитого с октаэдрического оксилепидена; он превращает при продолжительном кипячении новое количество в 20 гр. игольчатого бихлороксилепидена в его изомер, отвечающий октаэдрическому, почти начисто, т. е. нисколько его не растворяя; он может быть упарен до разделения на два слоя и кристаллов не дает; маслообразный верхний слой упаренной жидкости желт, щелочен, от небольшого количества воды не мутится, со спиртом, эфиром и уксусною кислотою смешивается, тоже не мутясь, от большого количества воды или от разведенной водою уксусной кислоты дает смолистый отсад, из которого по надлежащем очищении перекристаллизовкою из уксусной кис⟨лоты⟩ получается почти весь недостающий, растворившийся, бихлороксилепиден в неизменном виде. Если взять для обработки бихлорлепидена такое количество спирта с кали или натром, в котором он весь растворится при кипении, то сколько бы мы этот раствор ни кипятили, в нем никогда не осядет и следа изомера бихлороксилепидена, отвечающего октаэдрическому оксилепидену. Укипятив такой раствор до разделения на два слоя, получим бихлороксилепиден почти весь в неизменном игольчатом виде. Чтобы легче очистить не изменившийся в реакции бихлороксилепиден от смолистых продуктов, здесь образовавшихся, стоит только смешать верхний маслообразный слой с равным ему объемом эфира и прибавить к смеси почти равный ей объем уксусной кислоты, при этом получится раствор совершенно светлый, но при нагревании, по мере улетучивания эфира, он скоро замутится и весь наполнится кристаллами неизменного игольчатого оксилепидена, которого количество будет равно почти количеству взятого для опыта.

Полученный в описанной реакции изомер бихлороксилепидена растворяется гораздо труднее игольчатого, поэтому я назову его труднораствори-

мым бихлороксилепиденом, в спирте и эфире он почти нерастворим: 1 часть его требует для растворения 36 частей кипячей уксусной кислоты, по охлаждении остается в жидкости не более 1/50 доли растворенного; плавится он при 230° С; анализ приводит к формуле $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$.

0,371 ⟨гр.⟩ тела дали 1,003 CO_2 и 0,142 H_2O, отвечает 73,51% С и 4,25% Н.

0,401 тела дали 0,256 AgCl, отвечает 15,79% Cl.

Формула $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$ требует 73,52% С, 3,93% Н и 15,53% Cl.

Действием цинка в уксусной кис⟨лоте⟩ мне не удалось и очень долгим кипячением произвести изменение в игольчатом бихлороксилепидене; но если возьмем труднорастворимый бихлороксилепиден, обольем его количеством уксусной кислоты, едва достаточным для растворения 1/3 тела, и будем кипятить с цинковыми стружками, то увидим, что через некоторое время все растворится, покипятив еще несколько минут и вылив в воду, полученный осадок промыв, высушив и разделив эфиром труднорастворимое от легкорастворимого, получим два тела: легкорастворимое, остающееся в эфирном растворе, по отгонке эфира и по перекристаллизовании из спирта или из уксусной кислоты, имеет вид длинных, белых, довольно толстых иголок, которых основание кажется прямоугольный четырехугольник; плавится при 166° С; 1 ч. требует для растворения 12,5 частей кипячей уксусной кислоты или 174 части кипячего 95% спирта. По составу это тело есть бихлорлепиден $C_{28}H_{18}Cl_2O$.

0,369 ⟨гр.⟩ тела дали 1,035 CO_2 и 0,142 H_2O, отвечает 76,49% С и 4,28% Н.

0,360 тела дали 0,228 AgCl, отвечает 15,66 ⟨%⟩ Cl.

Формула $C_{28}H_{18}Cl_2O$ требует 76,19% С, 4,08% Н и 16,10% Cl.

Тело это, одинаковое по составу,— изомер с бихлороксилепиденом, полученным мною из лепидена действием пятихлористого фосфора *, отличается от него по своим свойствам; из труднорастворимого бихлороксилепидена оно произошло при отнятии кислорода.

Труднорастворимое тело, образующееся вместе с описанными иглами, остается по промывке эфиром в виде белого порошка и легко может быть очищено перекристаллизованием из уксусной кислоты; в спирте и эфире оно вовсе нерастворимо, 1 ч. его требует 205 частей кипячей уксусной кис⟨лоты⟩ для растворения, при охлаждении все начисто выпадает в виде плоских, не очень длинных игол, которые плавятся при 261° С; получается этого тела в описанной реакции не более 25% взятого в работу бихлороксилепидена. Состав их выражается формулою $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$.

0,3546 ⟨гр.⟩ тела дали 0,9477 CO_2 и 0,1445 H_2O, отвеч⟨ает⟩ 73,16% С и 4,52% Н.

0,3685 тела дали 0,229 AgCl, отвечает 15,39 ⟨%⟩ Cl.

Формула $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$ требует 73,20% С, 4,35% Н и 15,46% Cl.

Следовательно, наше тело есть оводороденный бихлороксилепиден, отвечающий оводороденному оксилепидену, полученному при действии цинка в уксусной кислоте на октаэдрический оксилепиден.

* Bull., ч. XVIII, стр. 273; ЖРХО, 5(1), 23[6].

Тело это получается и при действии амальгамы содия на труднорастворимый бихлороксилепиден в кипячем спирте; употребляя 40 ч. спирта на 1 ч. тр⟨удно⟩р⟨астворимого⟩ бихлороксилепидена, оставалось, после долгого кипячения при прибавлении понемногу амальгамы и уксусной кис⟨лоты⟩, около $^1/_3$ нерастворенного порошка, который был почти чистый труднорастворимый продукт оводородения.

Самый выгодный способ получения этого тела состоит в обработке игольчатого бихлороксилепидена амальгамою содия при следующих условиях: 20 гр. игольчатого бихлороксилепидена обливаем 400 гр. спирта, легко кипятим и прибавляем понемногу уксусной кислоты и амальгамы, наблюдая, чтобы раствор оставался постоянно только слегка кисловат; часа через два, когда прибавлено уже граммов 150 амальгамы, кипячение прекращается, светлый горячий раствор сливается с нерастворившегося остатка; собирая последний на фильтру, промывают спиртом и водою и таким образом получается около 15 гр. белого порошка; выкипятив его два раза, каждый в 180 гр., в уксусной кислоте, получим 8—9 гр. нерастворившегося вещества, которое и будет почти чистый труднорастворимый оводороденный бихлороксилепиден; для совершенного очищения стоит только перекристаллизовать его из укс⟨усной⟩ кислоты или из толуола, в котором он довольно легко растворяется. Таким образом из 20 *г* игольчатого бихлороксилепидена получается весьма скоро и удобно около 9 гр. чистого продукта; анализ его дал следующие числа:

0,3685 ⟨гр.⟩ тела дали 0,9897 CO_2 и 0,156 H_2O, отвеч⟨ает⟩ 73,24% C и 4,70% H.

0,351 дали 0,220 AgCl, отвеч⟨ает⟩ 15,50% Cl — соответственно формуле $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$.

В спиртном растворе, слитом с нерастворившегося отсада, содержится неизменный бихлороксилепиден и игольчатый бихлорлепиден; часть отсада, растворившаяся в 360 уксусной кислоты, состоит из бихлороксилепидена и содержит около 1,3 гр. тр⟨удно⟩р⟨астворимого⟩ оводороденного бихлороксилепидена.

Вышеизложенное исследование, кажется, неопровержимо доказывает, что тело, названное мною бихлороксилепиденом, есть действительно двухлористый игольчатый оксилепиден [7]. Представляет также некоторый интерес описанный процесс изомеризирования как оксилепидена, так и бихлороксилепидена в труднорастворимые видоизменения, равно и то явление, что в реакциях восстановления происходят из этих тел по два продукта: один продукт оводородения, другой продукт раскисления.

39(38)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕПИДЕНА

(статья вторая)

[Журнал Русского химического общества, 1875, т. 7, с. 329—333]

В статье о некоторых производных бензоина* я упомянул, что при действии брома на лепиден, растворенный в уксусной кислоте, образуется двубромлепиден[2]; соединение это при действии окисляющих веществ превращается столь же легко в оксипроизводное, как и сам лепиден. Бибромоксилепиден[3], полученный действием азотной кислоты на раствор бибромлепидена в уксусной кислоте, кристаллизуется иголками, очень похожими на иглы бихлороксилепидена; 1 часть его растворяется в 40 ч. кипящей укс⟨усной⟩ кис⟨лоты⟩, в спирте и эфире растворяется очень трудно, плавится при 222° С, при охлаждении застывает в кристаллическую массу, перегретый же превращается в некристаллическую смолу, которая дает бромопроизводные, отвечающие тем хлоропроизводным, которые получаются при перегревании игольчатого бихлороксилепидена, т. е. труднорастворимый изомер бибромоксилепидена в малом количестве и смолистое тело, превращающееся легко в кислоту при действии на нее спиртного раствора кали или натра; эта кислота — двубромоксилепиденовая кислота[4], кристаллизуется легко из раствора в укс⟨усной⟩ кис⟨лоте⟩ в виде шестисторонних пластинок, почти правильных; бибромоксилепиден, отвечающий пластинчатому оксилепидену, есть тело смолистое, не получающееся в кристаллическом виде из растворов в спирте, эфире и укс⟨усной⟩ кислоте.

При продолжительном кипячении игольчатого бибромоксилепидена с спиртным раствором кали или натра, взятом в количестве, недостаточном для его растворения, он превращается в труднорастворимый изомер, отвечающий октаэдрическому оксилепидену; этот изомер кристаллизуется из растворов в укс⟨усной⟩ кислоте и в спирте в виде толстых ромбических пластинок, которые соединяются в древо- или моховидные сростки; кристаллы имеют бледный лимонно-желтый цвет, растворы их бесцветны; 1 часть их требует для растворения 66 частей кипящей укс⟨усной⟩ кис⟨лоты⟩ и 1000 частей кипящего 95% спирта; в эфире они почти вовсе не растворяются, плавятся при 239° С; при перегревании содержатся как соответствующий труднорастворимый бихлороксилепиден или как октаэдрический оксилепиден, т. е. превращаются в смолистый изомер, отвечающий пластинчатому оксилепидену.

Игольчатый бибромоксилепиден, равно как и труднорастворимый его изомер, дает при действии цинка на раствор его в уксус⟨ной⟩ кислоте два тела: бибромлепиден и гидробибромоксилепиден[5] — первый тождествен с бибромлепиденом, получаемым прямым действием брома на лепиден; кипящей укс⟨усной⟩ кислоты для растворения 1 части его требует-

* Bull. de l'Ac. imp. des Sciences de S.-Pétersbourg, ч. XI[1].

ся 44 части *, плавится он при 190° С. Гидробибромоксилепиден очень трудно растворим: 1 часть его требует 172 части кипящей укс⟨усной⟩ кислоты для растворения, при охлаждении он кристаллизуется тонкими короткими иголками, сросшимися в пучки, выделение его из раствора происходит не скоро,— нужно давать стоять долго и сбалтывать. Реакция раскисления и оводородения производится всего легче так: 1 часть игольчатого бибромоксилепидена обливается 12 ч. укс⟨усной⟩ кислоты, жидкость кипятится, от прибавления цинка скоро почти все растворится, останется только слабая муть; покипятив теперь еще немного, жидкость вливается в воду, полученный отсад промывается водою, сушится и обрабатывается эфиром; остается около 20% нерастворимого в эфире вещества — это гидробромоксилепиден почти чистый, если был хорошо промыт эфиром; перекристаллизовав его раза два в укс⟨усной⟩ кислоте, получим совершенно чистым. Растворившееся в эфире тело есть бибромлепиден, легко очищаемый перекристаллизовкою из укс⟨усной⟩ кис⟨лоты⟩ и тождественный с бибромлепиденом, получаемым прямым действием брома на лепиден. Заметим, что отношение игольчатого бибромоксилепидена в спирте к амальгаме содия и отношение труднорастворимого изомера бибромоксилепидена к цинку в укс⟨усной⟩ кислоте те же, что и отношения соответствующих бихлороксилепиденов.

При действии брома на игольчатый оксилепиден получается бибромоксилепиден, тождественный с тем, который происходит при действии азотной кислоты из бибромлепидена; физические свойства, определение брома и все превращения убеждают в том. Реакция обромления легко происходит, когда в кипящий раствор в уксусной кислоте игольчатого оксилепидена прильем понемногу брома в избытке, по охлаждении жидкости получим бибромоксилепиден в количестве почти теоретическом.

Кипятя раствор игольчатого бихлороксилепидена в уксус⟨ной⟩ кислоте с цинком, получаем при охлаждении игольчатые кристаллы, очень похожие не неизменный игольчатый бихлороксилепиден[6], поэтому в предыдущей статье было сказано: игольчатый бихлороксилепиден, кажется, не изменяется при действии цинка в уксус⟨ной⟩ кислоте; легкая изменяемость в этой реакции игольчатого бибромоксилепидена, аналогичного с игольчатым бихлороксилепиденом, дала повод точнее исследовать действие цинка на последний в кипящей уксусной кислоте, причем оказалось, что реакция происходит и здесь, и лучше всего при следующих условиях: 10 частей игольчатого бихлороксилепидена кипятятся с 70 частями укс⟨усной⟩ кислоты, растворяется далеко не все; но по прибавлении цинка (или цинка с платиновой пластинкой) происходит сильная реакция, обнаруживающаяся вскипанием, все растворяется в светлую, слегка

* Здесь, как и в предыдущей статье, я брал уксусную кислоту такой крепости, что 121 ч. ее требовала для насыщения 100 ч. плавленого углекислого натра, уд. вес ее был 1,0659; в ней растворяются:

лепиден	1 ч. в 16 ч.
игольчат⟨ый⟩ оксилепид⟨ен⟩	1 ч. в 18,5 ч.
октаэдрич⟨еский⟩ оксилеп⟨иден⟩	1 ч. в 42 ч.
игольчат⟨ый⟩ бихлороксил⟨епиден⟩	1 ч. в 10,8 ч.

желтую жидкость, которая скоро вдруг мутится и превращается от образующихся игольчатых кристаллов в густую кашицу; покипятив еще немного, вылив все в воду, промыв отсад и обработав его эфиром, находим, что он есть смесь бихлорлепидена с гидробихлороксилепиденом; последнего получается около 15% против взятого в работу игольчатого бихлороксилепидена; растворившаяся в эфире часть дает 60% игольчатого бихлорлепидена, плавящегося при 166° С и растворяющегося в 174 ч. спирта и в 12,5 ⟨ч.⟩ кипящей уксусной кислоты. Теперь можно сказать, что лучший способ получения гидробихлороксилепидена, т. е. способ, дающий сравнительно большие количества этого продукта, будет действие амальгамы содия в спирте на игольчатый бихлороксилепиден, а лучший способ получения игольчатого бихлорлепидена будет действие цинка на игольчатый бихлороксилепиден в кипящей ускусной кислоте.

Игольчатый бихлорлепиден превращается при действии окисляющих веществ в игольчатый бихлороксилепиден, тождественный с тем, который получается действием пятихлористого фосфора па лепиден, при известных условиях; следовательно, бибромлепиден, получаемый действием брома на лепиден в укс⟨усной⟩ кислоте и действием восстановляющих веществ на бибромоксилепиден, отвечает этому бихлорлепидену, а не тому, который получен при действии пятихлористого фосфора на лепидеп, при условиях, указанных в «Bul. de l'Ac.», T. XVIII, p. 273.

Несмотря на совершенную аналогию описанных нами бромо- и хлоропроизводных лепидена, существенное различие брома и хлора, замечаемое иногда в действии их на одно и то же органическое тело, обнаруживается и в лепиденовом ряде: исследуя действие хлора на лепиден в кипящей уксусной кислоте, я нашел, что при этом происходит начисто превращение лепидена в игольчатый оксилепиден, и ни при каких условиях мне не удалось получить бихлорлепидена, соответствующего бибромлепидену, так легко образующемуся при прямом действии брома на лепиден. Если 1 ч. лепидена обольем 10 ч. уксус⟨ной⟩ кисл⟨лоты⟩, закипятим и в кипящую жидкость пропустим быструю струю хлора, то реакция происходит при сильном вскипании и скоро не растворяется[7], если теперь пропустим еще немного хлора и, как только покажется первый след кристаллического осадка, прекратим пропускание хлора, то скоро вся жидкость наполнится игольчатыми кристаллами чистого игольчатого оксилепидена, количество его будет почти теоретическое. Если станем далее проводить хлор в кипящую уксусную кислоту, в которой находится игольчатый оксилепиден, то увидим, что через некоторое время опять все растворится, и в растворе по охлаждении найдем два рода кристаллов: желтоватые иголки, сросшиеся в полушарообразные группы, и белые крупинки; первые кристаллы состоят из неизмененного игольчатого оксилепидена с примесью особенного, далее еще не исследованного тела, кристаллизующегося в виде довольно широких пластинок; крупинки же оказываются октаэдрическим оксилепиденом.

40

ОБ ИЗОЛЕПИДЕНЕ

[Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1877, t. 23, col. 79—86]

В моей статье об оксилепидене * я показал, что главный продукт сухой перегонки оксилепидена представляет собою кристаллическое тело, элементарный состав которого такой же, как и лепидена. В настоящей статье дано описание окси- и гидропроизводных этого тела, которое я буду называть изолепиденом [1-2]. Оксилепиден дает при перегонке изолепидена немногим более половины своего веса.

Алкогольный раствор едкого кали, из которого был перекристаллизован изолепиден, осажденный в эфире, налитом на первоначальный продукт перегонки оксилепидена, содержит какую-то кислоту. Эту кислоту получают в несколько большем количестве, нагревая с алкогольным раствором едкого кали смолистую массу, содержащуюся в первоначальном продукте и остающуюся после выпаривания эфира, примененного для отделения изолепидена. Щелочной раствор, содержащий кислоту, выливают в воду, нагревают, чтобы отогнать алкоголь, фильтруют и обрабатывают уксусной кислотой. Полученный таким образом осадок содержит нашу кислоту, смешанную с большим количеством окрашенных смолистых веществ. Чистую кислоту получают, обрабатывая осадок при высокой температуре разбавленным раствором карбоната кали; фильтруют жидкость и осаждают по частям уксусной кислотой. Последние осадки самые чистые. Повторяя, если необходимо, эту операцию, перекристаллизовывают последний осадок из уксусной кислоты и получают кислоту совершенно чистой. Часть кислоты растворяется в 2 частях кипящей уксусной кислоты, $^9/_{10}$ осаждается постепенно после охлаждения — даже тогда, когда кислота была растворена в учетверенном от своего веса количестве уксусной кислоты. В капиллярной трубке она плавится при 166° С, при 200° С теряет 4,3% своего веса, после охлаждения приобретает консистенцию прозрачной смолы, которая легко растворима в кипящем алкоголе. Из этого раствора получают только пластинчатый оксилепиден.

0,375 ⟨гр.⟩ дали 1,137 CO_2 и 0,1885 H_2O, это соответствует 82,69% С и 5,58% Н.
Формула $C_{28}H_{22}O_3$ требует 82,75% С и 5,41% Н.

Итак, все свойства, так же как и элементарный состав, показывают, что эта кислота тождественна с оксилепиденовой кислотой; без сомнения, она образуется за счет пластинчатого оксилепидена, возникающего при плавлении игольчатого оксилепидена и исчезающего в результате разложения при перегонке расплавленной массы.

Изолепиден не может быть перегнан без разложения. Некоторое количество его всегда превращается в смолистое вещество, очень хорошо

* Bull., T. XVIII, p. 266.

растворимое в эфире. На него при обычной температуре кипящий алкогольный раствор едкого кали не действует; 2 части кипящей уксусной кислоты растворяют 1 часть изолепидена, раствор окрашен в желто-оранжевый цвет, кристаллы осаждаются из него не тотчас же после охлаждения, а только со временем. При кипячении раствора одной части изолепидена в 5—6 частях уксусной кислоты с цинковыми опилками можно заметить, что он скоро приобретает зеленоватую окраску и заполняется блестящими игольчатыми кристаллами, которые для растворения требуют гораздо больше кипящей уксусной кислоты. После добавления к раствору уксусной кислоты в количестве, необходимом для растворения образовавшихся кристаллов, кипятят еще некоторое время, сливают жидкость над цинком в воду, тщательно промывают осадок, высушивают его и обрабатывают эфиром для удаления небольшого количества смолистого вещества, получающегося во время реакции. Когда промываемый осадок становится совершенно белым, его растворяют в кипящем алкоголе, из которого при охлаждении выпадают иглы или тонкие призмы с прямоугольным основанием. 6 частей изолепидена дают обычно 5 частей этих игл в состоянии полной чистоты. В капиллярной трубке иглы плавятся при 182° С, они очень плохо растворяются в эфире; 12,5 частей кипящей уксусной кислоты и 95 частей кипящего (95%-ного) алкоголя растворяют 1 часть — почти все растворенное вещество осаждается при охлаждении, в растворе остается не более 14%. Раствор в уксусной кислоте при кипячении легко сделать пересыщенным.

0,364 ⟨гр.⟩ хорошо очищенного и высушенного вещества дали 1,196 CO_2 и 0,204 H_2O, это соответствует 89,61% С и 6,22% Н.

0,330 вещества другого приготовления дали 1,085 CO_2 и 0,179 H_2O, это соответствует 89,69% С и 6,02% Н.

Формула $C_{28}H_{22}O$ требует 89,83% С и 5,88% Н.

Таким образом, согласно этим анализам, тело есть не что иное, как гидрогенизированный изолепиден — бигидризолепиден[3]. На него легко действует хромовая кислота и другие окислители, по отношению к хлору и пятихлористому фосфору он значительно более стоек, чем изолепиден.

Действуя амальгамой натрия на кипящий раствор изолепидена или бигидризолепидена, получают тот же самый продукт. Взяв от 15 до 20 частей амальгамы (Na_2Hg) на 1 часть тела, подвергающегося ее действию, отгоняют большую часть алкоголя и выливают остаток в воду — осаждается мягкая смолистая масса; хорошо промытая, она после продолжительного кипячения в воде твердеет и легко превращается в порошок, очень хорошо растворимый в алкоголе и уксусной кислоте, немного менее в эфире. Промывают его небольшим количеством холодного эфира, чтобы удалить смолистое окрашенное вещество, и растворяют в новом количестве эфира. Из раствора после самопроизвольного упаривания выпадает прозрачная мягкая смолистая масса, которая становится вскоре непрозрачной и превращается в кучу белых твердых рыхлых комков, неопределенной кристаллической структуры. Хорошо очищенное, это тело плавит-

ся при 132° С и после охлаждения принимает вид бесцветной прозрачной твердой смолы.

0,360 ⟨гр.⟩ высушенного тела при 120° С дали 1,175 CO_2 и 0,217 H_2O, это соответствует 89,01% С и 6,69% Н.

0,352 другого приготовления дали 1,151 CO_2 и 0,212 H_2O, это соответствует 89,17% С и 6,69% Н.

Формула $C_{28}H_{24}O$ требует 89,36% С и 6,38% Н.

Согласно этим анализам, тело представляет собою квадригидризолепиден[4]. Этот вывод подтверждается еще следующей реакцией: раствор этого тела в уксусной кислоте, подвергнутый на холоду действию хромовой кислоты, растворенной в уксусной кислоте, заполняется вскоре блестящими иглами, которые представляют собою не что иное, как бигидризолепиден — превращение полное: количество бигидризолепидена почти равно количеству подвергнутого реакции квадригидризолепидена. Для приготовления последнего более удобно применять бигидризолепиден, потому что он менее растворим в алкоголе и эфире, чем изолепиден, и может быть легко отделен от конечного продукта реакции, когда последняя оказывается неполной.

Изучая действие на изолепиден окислителей, я получил в качестве первого продукта окисления монооксиизолепиден и в качестве последнего — бензофенон; бензойная кислота обычно в значительных количествах примешана к обоим продуктам, но бензила образуется во время всей операции очень мало, если последняя проведена хорошо.

Первый продукт окисления лучше всего получать, соблюдая следующие условия: раствор 3 частей изолепидена в 40 частях уксусной кислоты смешивается с раствором 3 частей хромовой кислоты в 30 частях уксусной кислоты; температура смеси повышается очень немного, если количество изолепидена, взятое для реакции, не превышает 5 гр. После того как смесь постояла 24 часа, можно увидеть, что на дно сосуда осели соединенные в пучки игольчатые кристаллы. Жидкость сцеживают, а кристаллы промывают водой. Если операция удалась, получают до 2,8 частей кристаллов. Их перекристаллизовывают из кипящего алкоголя (для растворения необходимо 115 частей 95%-ного алкоголя), до 2,5 частей оседает из этого раствора при охлаждении. Полученные таким путем кристаллы представляют собою короткие, тонкие, совершенно белые, матовые иглы, соединенные в виде веток дерева или в виде мха. Если взять для окисления за один раз более 5 гр. изолепидена, трудно реакцию провести хорошо и избежать слишком большого повышения температуры; можно было бы смесь охлаждать, но на холоду реакция почти прекращается, а при нагревании легко превысить необходимую температуру. Если реакция не вполне удалась и нагревание зашло далеко, следует дождаться окончания реакции и вылить смесь в воду, тщательно промыть осадок и, хорошо просушив его, обработать 8—10 весовыми частями эфира. В этом случае получают окисленного продукта меньше, во время чересчур энергичной реакции образуется значительное количество бензила, который растворяется в эфире. Окисленный продукт, 2—3 раза перекристаллизованный из алкоголя, совершенно

чист: он мало растворим в эфире на холоду, но заметно растворим при повышенной температуре. Он хорошо растворяется в кипящем бензоле и кристаллизуется из раствора при охлаждении в виде четырехугольных пластинок, сгруппированных в бугорки. Одна часть тела растворяется в 40 частях кипящего алкоголя и почти полностью выпадает в осадок при охлаждении, остается лишь одна часть тела на 600 частей холодного алкоголя. Одна часть тела требует для своего растворения 4 части кипящей уксусной кислоты; раствор бесцветен, форма кристаллов, образующихся в этом растворе при охлаждении, такая же, как и форма кристаллов, образующихся в алкогольном растворе; когда эти кристаллы достаточно чисты, они плавятся в капиллярной трубке при 161° С; в алкогольном растворе едкого кали тело не изменяется даже при продолжительном кипячении.

0,357 ⟨гр.⟩ хорошо высушенного тела дали 1,135 CO_2 и 0,175 H_2O, это соответствует 86,70% С и 5,44% Н.

Формула $C_{28}H_{20}O_2$ требует 86,59% С и 5,15% Н.

Таким образом, тело представляет собою оксизолепиден[5]. Он, по-видимому, диморфен, так как эфирный или даже алкогольный раствор, из которых больше не выпадает кристаллов при охлаждении, при самопроизвольном упаривании дает иглы, полностью тождественные с обычными кристаллами, и кристаллы совершенно своеобразной и характеристичной формы — это весьма четкие клинья с прямоугольным основанием, в некоторых кристаллах ребро клина превосходит по своей длине половину длинной стороны основания, в других она настолько короткая, что в качестве формы этих кристаллов можно принять четырехгранную пирамиду. Отделить кристаллы различной формы друг от друга нелегко вследствие их малости, но мне удалось превратить игольчатые кристаллы в клинообразные. При кипячении игл в течение некоторого времени с количеством алкоголя, недостаточным для их растворения, можно заметить сначала, что они свободно передвигаются в кипящей жидкости благодаря своей тонкости и легкости, но вскоре их заменяют зернистые и тяжелые кристаллы, которые падают на дно сосуда, вызывая толчки. Маленькие иглы превращаются быстрее больших. Превращение происходит более полно и требует меньше времени, если алкоголь заменить алкогольным раствором едкого кали. Во всяком случае, некоторое количество тела растворяется в кипящей жидкости и из этого раствора осаждаются при охлаждении лишь игольчатые кристаллы, так что, для того чтобы получить клинообразные кристаллы совершенно чистыми, надо слить еще горячую жидкость с поверхности кристаллического осадка и промыть его чистым алкоголем. Температура плавления очень чистых клинообразных кристаллов 162° С; я не мог получить игольчатые кристаллы того же тела, плавящиеся выше 161° С. Клинообразные кристаллы требуют для растворения таких же количеств различных жидкостей, что и игольчатые кристаллы, и из кипящих растворов первых при охлаждении осаждаются только игольчатые кристаллы.

Клинообразные кристаллы дали при анализе те же самые числа, что и игольчатые кристаллы.

0,370 ⟨гр.⟩ дали 1,172 CO_2 и 0,1765 H_2O, что соответствует 86,39% C и 5,30% H. Формула $C_{28}H_{20}O_2$ требует 86,59% C и 5,15% H.

Оксизолепиден плавится в бесцветную прозрачную жидкость, которая при охлаждении переходит в кристаллическую массу; если нагревать расплавленное тело до энергичного образования пузырьков газа в жидкости, она окрашивается в буро-оранжевый цвет и при охлаждении принимает вид прозрачной смолы без следов кристаллизации. Эту смолу растворяют в 10—15-кратном количестве эфира, причем одновременно в осадок выпадает кристаллическое тело. После окончания кристаллизации декантируют окрашенный в красно-желтый, с более или менее бурым оттенком, эфирный раствор, промывают кристаллы чистым эфиром, пока они не станут почти совершенно белыми, и перекристаллизовывают их из кипящего алкоголя или уксусной кислоты. Растворы выделяют при охлаждении ромбические пластинки, которые группируются в виде двухсторонних или только односторонних гребешков, вытянутых вдоль прямой линии. Пять частей оксизолепидена дают не менее 4 частей этих кристаллов, если нагревание велось с осторожностью. Эти кристаллы очень мало растворимы в эфире; 13,5 частей уксусной кислоты и 80 частей алкоголя при температурах их кипения растворяют только 1 часть кристаллов. В капиллярной трубке они плавятся при 152,5° C.

0,369 ⟨гр.⟩ тела дали 1,168 CO_2 и 0,1805 H_2O, это соответствует 86,32% C и 5,43% H.

Это тело, следовательно, изомер оксизолепидена[6], так как формула $C_{28}H_{20}O_2$ требует 86,59% C и 5,15% H. При перегонке оксизолепидена в приемнике собирается оранжевая жидкость, которая при охлаждении превращается в мягкую смолистую массу, эфир отделяет из нее кристаллическое тело, тождественное с описанным изомером, из эфирного раствора при упаривании осаждается красно-бурая мягкая смола, не способная к кристаллизации.

Растворенный в уксусной кислоте оксизолепиден под действием цинка превращается при довольно продолжительном кипячении в бигидризолепиден.

Если к раствору изолепидена в уксусной кислоте при температуре кипения прибавлять по частям хромовую кислоту, идет энергичная реакция, сопровождаемая обильным выделением пузырьков газа (CO_2). Операция закончена, если жидкость остается желтовато-зеленой или даже бурой и прекратившееся выделение пузырьков не возобновляется при 80 или 100° C (это обычно происходит после добавления немногим более 2 частей хромовой кислоты на 1 часть изолепидена). После этого жидкость вливается в двух- или трехкратный объем воды, смесь приобретает молочный цвет и из нее на дно и стенки сосуда вскоре оседает желтоватое масло; хорошо промытое водой, оно легко растворяется в эфире и во всех отношениях смешивается с кипящим алкоголем.

Можно добиться того, чтобы часть оксизолепидена, образовавшаяся в начале реакции, не подверглась окислению и была бы осаждена водой вместе с другими продуктами. Если ее количество достаточно большое,

масло вскоре превращается в полужидкую массу и эфир легко отделяет это тело от остальных веществ, содержащихся в осадке. Масло, оседающее при выпаривании эфирного раствора, постепенно затвердевает, принимая вид кристаллической массы. Эта масса состоит из четырех тел: маслянистого вещества, в небольшом количестве, бензойной кислоты, бензила и бензофенона, последний составляет большую часть смеси. Бензойная кислота находится в большом количестве в промывных водах. Маслянистое вещество и бензил образуются во время реакции только в небольших количествах, если с самого начала действовали раствором хромовой кислоты в уксусной, добавление к раствору изолепидена делалось малыми порциями, раствор последнего нагревался только до 50—60° С и позволяли смеси кипеть лишь в конце операции. 10 частей изолепидена, обработанных 18 частями хромовой кислоты, обычно давали мне от 4 до 4,5 частей чистого бензофенона. Маслянистое вещество удалялось с помощью промокательной бумаги, а бензил и бензойную кислоту отделяли кипячением с раствором едкого кали в слабом, примерно 50%-ном, алкоголе. Вода осаждает из этого раствора бензофенон, который следует перекристаллизовать из алкоголя, чтобы добиться необходимой чистоты. Что это бензофенон, установлено по его кристаллической форме, растворимости, температуре плавления (48° С) и элементарному анализу.

0,341 ⟨гр.⟩ тщательно отобранных и высушенных кристаллов дали 1,069 CO_2 и 0,175 H_2O, это соответствует 85,49% С и 5,70% Н.

Формула бензофенона $C_{13}H_{10}O$ требует 85,71% и 5,49% Н.

Хромовая кислота на раствор оксизолепидена в уксусной кислоте действует лишь с трудом даже при температуре кипения. Реакция никогда не протекает бурно, и я лишь в редких случаях обнаруживал следы бензила в полученных продуктах. 10 частей оксизолепидена мне часто давали более 6 частей чистого бензофенона, к которым всегда примешивалось значительное количество бензойной кислоты.

42(41)

О КИСЛОТЕ АМАРОВОЙ И О ЕЕ ГОМОЛОГАХ[1]

[Журнал Русского химического общества, 1877, т. 9, с. 298—316]

В записке Sur quelques dérivés de la désoxybenzoine (Bull. T. XV, p. 340) [2] я нашел, что бензамарон при довольно продолжительном кипячении его с спиртовым раствором едкого кали дает два продукта, именно дезоксибензоин и особенную кислоту, названную амаровою, для которой и была предложена формула, отвечающая довольно близко произведенным тогда анализам. Теперь, приготовив большое количество кислоты и исследовав подробнее ее свойства и состав ее солей, я нахожу, что предложенная формула не выражает настоящего состава кислоты и должна быть

заменена другою, отвечающею всем результатам исследований, которые здесь будут изложены.

Для приготовления кислоты я брал бензамарон чистый, перекристаллизованный из смеси почти равных частей 95% спирта и масла дегтя каменного угля, переходящего между 140—142° С. Кипячение бензамарона с спиртным раствором едкого кали производилось по возможности при наименьшем доступе воздуха, с холодильником, из которого сгущенный пар спирта стекал обратно в колбу; едкого кали или, что лучше, едкого натра бралось не более $^1/_4$ доли против обрабатываемого бензамарона, и кипячение продолжалось не более часа; — при этих условиях получалась амаровая кислота, более чистая и содержащая менее смолистых продуктов действия щелочи на спирт, свободная от нечистот, сопровождающих бензамарон.— Для отделения последних следов смолистых примесей кислота, кристаллизованная из эфира, была растворена в кипящем слабом щелоке углекислого натра, раствор разведен большим количеством воды, охлажден, процежен и осажден уксусною кислотою, осадок, хорошо промытый, высушен и кристаллизован раза два в эфире или спирте.

Чистая кислота при разгорячении между 140—150° С пенится, отделяя пузыри водяного пара, поташ остается в виде бесцветной прозрачной смолистой массы, которая мягка при температуре даже ниже 100° С. Если эту массу, еще жидкую, облить спиртом и быстро смешать с ним, то она сначала растворяется в нем, но полученный раствор вдруг застывает в кашицу, состоящую из мелких игольчатых кристаллов; — при этом смесь сама по себе разогревается даже до кипения спирта, если кислоты взято в работу немало и она облита не очень большим количеством спирта; повышение температуры обусловливается здесь, без сомнения, быстрым переходом кислоты из аморфного состояния в кристаллическое. Полученный таким образом амаровый ангидрид, промытый холодным спиртом и перекристаллизованный из горячего спирта, уже чист, что показывают и анализы, произведенные над ангидридом, перекристаллизованным несколько раз из свежего спирта,— эти анализы дали числа, почти тождественные.

Чистый ангидрид, взятый в небольшом количестве (3—4 унц.), перегоняется почти без остатка и без изменения; из 3-х унц. его получалось обыкновенно 2,9 унц. почти бесцветного перегона, застывающего в смолистую массу, которая в прикосновении со спиртом содержалась как аморфный ангидрид, а при кристаллизовании давала кристаллы, совершенно белые, чистые, плавящиеся в волосных трубках при 140,5° С и, вообще, по всем свойствам и по составу не отличающиеся от кристаллов ангидрида, взятого для перегонки.— Если перегонять зараз большие количества ангидрида, то переходит, особенно под конец, вместе с неизмененным ангидридом более окрашенная смолистая, или, вернее, маслообразная, жидкость, имеющая запах перуанского бальзама; при перекристаллизовании всего перегона в спирте, сливая с кристаллов, по достаточном испарении осаждается масло, обладающее в сильной степени запахом бальзама; запах этот в слабой степени издает и перегон ангидрида, взятого в небольшом количестве для перегонки.

Исследования, изложенные в Т. XV Bull., дали следующие числа:

Гидрат амаровой кислоты, кристаллизованной из спирта, дал 76,31% С и 6,67% Н; 5,26% потери в весе при 100° С и 9,73 при переходе в ангидрид *. Я проверил эти числа над чистою свежеперекристаллизованною из спирта амаровою кислотою и получил следующие результаты:

0,409 ⟨гр.⟩ кислоты, высушенной над серною кислотой под колоколом возд⟨ушного⟩ насоса, дали 1,138 CO_2 и 0,240 H_2O, что отвечает 75,88% С и 6,51% Н.

Потеря воды при 100° отвечает 5,00%, вся же потеря при превращении в ангидрид равнялась 10,1%.

0,405 кислоты, высушенной при 100°, дали 1,190 CO_2 и 0,229 H_2O, что отвечает 80,13% С и 6,28% Н.

Ангидрид, перегнанный и два раза перекристаллизованный из спирта, был также анализирован:

0,410 ⟨гр.⟩ ангидрида дали 1,2685 CO_2 и 0,226 H_2O, что отвечает 84,37% С и 6,12% Н.

Все эти числа, можно сказать, тождественны с числами, приведенными в Bull.

Калиева соль, приготовленная из чистого ангидрида, хорошо кристаллизованная из эфира и высушенная над серною кислотою, дала 10,6% калия;— в Bull. дано определение калия, равное 10,3%, след⟨овательно⟩, одинаковое.

Натриева соль, приготовленная также из чистого ангидрида и хорошо высушенная, растворяется нелегко в чистом эфире; при свободном испарении эфирного раствора она кристаллизуется или в виде хлопчатых масс, состоящих из мелких, микроскопических иголок, или в виде довольно крупных анализированных (ромбических) пластинок; кристаллы одной формы легко превращаются в кристаллы другой при перекристаллизовании и даже в твердом виде.— Соль эта дала 5,67% натрия, определенного в виде сернокислой соли (SNa_2O_4).

Соль бария осаждается в виде белого порошка при смешении водного раствора чистой натриевой соли амаровой кислоты с водным раствором хлористого бария с каплею аммиака; осадок оставлен стоять сутки с жидкостью, потом отфильтрован, промыт небольшим количеством воды и растворен в достаточном количестве смеси двух объемов 95% спирта с 1 объемом воды; — профильтрованный раствор по охлаждении дал очень чистую соль в виде белых прозрачных кристаллов; кристаллы эти частью отдельные ромбические пластинки (или ромбоэдры), частью пластинчатые сростки из тех же кристаллов. По свойству своему хорошо кристаллизоваться бариева соль амаровой кислоты представляет более других ручательство в чистоте, поэтому я и счел не лишним исследовать немного подробнее ее состав. Соль эта растворяется в воде, но кипящий насыщенный раствор при охлаждении не дает кристаллов и соль остается в растворе даже по упарении его более чем наполовину и по охлаждении; но при дальнейшем сгущении горячий раствор мутится и осаждает соль в виде микроскопиче-

* Bull. T. XV, стр. 344, 345 и 346 [2a].

ских шариков. В таком же виде осаждается соль из водных растворов при двойном разложении амаровокислой щелочи с хлористым барием; — эта аморфная соль растворяется в помянутой выше смеси спирта с водою и дает всегда ромбические кристаллы *.

Кристаллическая соль, полежав несколько времени на воздухе, теряет прозрачность и в этом виде при высушивании под колоколом воздушного насоса над серною кислотою не изменяется в весе; при осторожном, постепенном разогревании от 100 до 130° С тоже ничего не теряет в весе; около 140° С начинает медленно отделять воду и между 148 и 150° С уменьшается в весе на 4,18%; потеря идет, хотя очень медленно, и далее, и при повышении температур от 150° С до 190° С, в течение одного часа времени соль потеряла еще 2,22%, след⟨овательно⟩, всего 6,4%, более же не теряла ничего и при 200° С сплавилась, слегка пожелтела и застыла по охлаждении в прозрачную стекловидную массу, но в весе не изменилась. Элементарный анализ соли, высушенной при 110° С, дал следующие числа:

0,491 ⟨гр.⟩ дали 0,130 сернокислого барита, след⟨овательно⟩, соль содержит 15,56% бария.

0,331	⟨гр.⟩	дали	0,087 $BaSO_4$,	что отвечает	15,40%	бария,
0,371	»	»	0,097 ⟨$BaSO_4$⟩,	» »	15,30%	»
0,319	»	»	0,085 ⟨$BaSO_4$⟩,	» »	15,44%	»
0,387	»	»	0,922 CO_2 и 0,191 H_2O,	след⟨овательно⟩,	64,41% C и 5,48% H.	

Соль бария, высушенная тщательно при температуре немного выше 150° С, дала следующие результаты:

0,292 ⟨гр.⟩ соли дали 0,081 сернокис⟨лого⟩ барита, след⟨овательно⟩, 16,30% бария.

0,412 ⟨соли дали⟩ 1,006 CO_2 и 0,189 H_2O, что отвечает 66,59% С и 5,09% Н.

Соль кальция. При смешении водного раствора калиевой или натриевой соли амаровой кислоты с водным раствором хлористого известковия[3] получается осадок, трудно растворимый и в кипящей воде; соль состоит из мелких шариков, подобных застывшим капелькам жидкости, и, вероятно, отвечает аморфной соли бария; мне не удалось получить эту известковую соль в кристаллическом виде. Аморфная соль теряет при высушивании от 100 до 120° С 4,64%; 1,335 ⟨гр.⟩ соли потеряли 0,062, наибольшая потеря была при 100° С или немного выше; высушенная таким образом соль не изменилась в весе и в виде даже и при 160° С; по сожжении соль дала 5,42% кальция; 0,422 высушенной при 120° С соли дали 0,032 CO_2, которые по превращении в сернокислую соль дали 0,078 $CaSO_4$.

Соль серебра была уже анализирована мною прежде, как видно из статьи Bull., T. XV, р. 347, и на полученных числах основывался преимущественно вывод предложенной в статье формулы для выражения элементарного состава кислоты и солей ее; между тем числа, полученные при анализах столь хорошо кристаллизующейся бариевой соли, не согласовались с помянутой формулой; это заставило тщательнее исследовать калие-

* В этих кристаллах требуется для растворений 201 часть кипящей смеси 2 об. спирта с 1 об. воды, по охлаждении кристаллизуется немного более $^2/_3$ растворенного.

вую соль, из которой были приготовлены три порции серебряной соли для анализов, и при этом оказалось, что эта калиевая соль была не совсем чиста; она содержала небольшое количество росноладанной соли[4] и смолистое постороннее вещество; последнее отделялось от соли настаиванием с небольшим количеством эфира, недостаточным для растворения соли; — кислота же, выделенная из этой соли, могла быть очищена или превращением в ангидрид, или же перекристаллизованием из эфира, растворением в слабом щелоке углекислого натра, осаждением и кристаллизованием вновь из эфира и, наконец, из спирта.— Заметим вообще, что сер⟨ебряная⟩ соль амаровой кислоты по своим свойствам и по свойствам кислоты и щелочных солей ее не совсем пригодна для определения состава и основности кислоты; растворы щелочных солей калия и натрия или реагируют щелочно, или содержат свободную кислоту в растворе; в холодной воде, не содержащей щелочной соли, кислота вовсе нерастворима, серебряная соль легко разлагается при кипячении в воде. Невзирая на это, для объяснения несогласия в составе солей бария и серебра были подготовлены соли натрия из чистого амарового ангидрида, неперегнанного, и из перегнанного, кристаллизованного два раза из спиртовых растворов, не совсем насыщенных; ангидрид растворялся в водном растворе чистого едкого натра, та и другая натриева соль хорошо высушены и кристаллизованы из чистого эфира; водный разведенный раствор таких солей (1 часть соли на 100 ч. воды, около того) разогревали градусов до 70° С, смешивался с каплею чистого водного аммиака и затем с подогретым слегка водным раствором такого количества серебряной азотной соли, которое почти равнялось количеству взятой натриевой соли, раствор серебряной соли содержал 1 ч. соли на 25 ч. воды; образующаяся при смешении жидкостей муть скоро оседает, осветлевшая жидкость сливается и отсадок промывается холодною водою; серебряной соли, получаемой обыкновенно, немного больше употребленной натриевой соли; она трудно растворима в воде, бела, аморфна и под микроскопом, электрична в высшей степени; высохшая на воздухе и под колоколом воздушного насоса над серной кислотой и при 100° С не изменяется в весе.

0,421 ⟨гр.⟩ соли, приготовленной из неперегнанного ангидрида *, дали 0,100 серебра, что отвечает 23,75% серебра.

0,501 той же соли дали 1,1215 CO_2 и 0,203 H_2O, следовательно, 61,05% С и 4,50% Н.

0,357 соли из того же ангидрида дали 0,0855 серебра, следовательно, 23,9% серебра.

0,410 соли, приготовленной из перегнанного ангидрида, дали 0,095 серебра, след⟨овательно⟩, 23,16% серебра.

0,477 той же соли дали 1,069 CO_2 и 0,198 H_2O, следовательно, 61,12% С и 4,61% Н.

Теперь все найденные числа (за исключением чисел Bull., Т. XV, р. 347, относящихся к серебряной соли, которая, как я уже заметил, оказалась нечиста) могут быть согласованы между собой по следующим формулам.

---

* Этот ангидрид при анализе дал 84,39% С и 6,13% Н; в волосной трубке плавился при 140,5° С.

Ангидрид $C_{46}H_{38}O_4$ требует 84,40% С и 5,81% Н, результаты всех анализов лежат между 84,39% С—84,24% С и 6,42% Н—6,12% Н.

Гидрат кислоты[5], кристаллизованный из спирта, $C_{46}H_{38}O_4+4H_2O$, требует 76,03% С и 6,33% Н, результаты анализов лежат между 76,37% С—75,88% С и 6,78% Н—6,51% Н.

Кислота, высушенная при 100° С, $C_{46}H_{38}O_4+2H_2O$, требует 80,00% С и 6,08% Н, анализы дали 80,13% С—80,85% С и 6,28% Н—6,20% Н.

Потеря воды при 100° С найдена 5,00%—5,28%, формула требует 4,93%.

Потеря воды при переходе гидрата $C_{46}H_{38}O_4+4H_2O$ в ангидрид $C_{46}H_{38}O_4$ найдена 9,61—10,10%, формулы требуют 9,9%.

Формула калиевой соли $C_{46}H_{38}O_4+2HKO$ требует 10,18% калия: опыт дал 10,6%—10,3% калия.

Формула натриевой соли $C_{46}H_{38}O_4+2HNaO+4H_2O$ требует 5,76% натрия, опыт дал 5,67% натрия.

Формула соли бария $C_{46}H_{38}O_4+H_2B\ddot{a}O_2+2H_2O$ требует 64,11% С, 5,11% Н, 15,91% бария; потеря, отвечающая $2H_2O$, равняется 4,18%; отвечающая $3H_2O$ равняется 6,27%. Опыт дал 64,41% С, 5,48% Н, 15,56—15,30% бария.

Потеря при 150° С найдена 4,18, при 190° С 6,4.

Соль, высушенная при 150° С, дала 66,59% С, 5,09% Н и 16,30% бария; формула $C_{46}H_{38}B\ddot{a}O_5$ требует 66,9% С, 4,84% Н и 16,6% Ва.

Формула соли кальция $C_{46}H_{38}O_4+H_2CaO_2+2H_2O$ требует потери на $2H_2O$=4,71%; и в оставшейся соли 5,49% кальция; опыт дал 4,64% потери при 100—120° С и 5,42% кальция в высушенной соли.

Формула соли серебра $C_{46}H_{38}O_4+2HAgO$ требует 61,06% углерода, 4,42% водорода и 23,82% серебра; опыт дал 23,16—23,90% серебра, 61,05—61,12% С и 4,50—4,61% Н.

При всем соответствии приведенных формул с найденными числами, должно, однако же, сказать, что числа эти не ведут к несомненному заключению об элементарном составе кислоты и не дают никакого основания для вывода ее рациональной формулы. — Мне удалось найти несколько фактов, которые, кажется, довольно удовлетворительно решают вопрос как об элементарном составе, так и о размещении углерода кислоты в группы.

Первый факт представляет замечательное распадение амаровокислых щелочей при высокой температуре на соли бензойной и другой особенной кислоты, которую я назову пока пирамаровою кислотою. Это распадение происходит начисто, если к амаровой щелочной соли прибавим избыток едкой щелочи или если смешаем ангидрид амаровый с едкою щелочью в избытке и смесь разогреем; соль калия имеет преимущество перед солью натрия, потому что распадение ее совершается при более низкой температуре; так, натриева соль с избытком натрия не изменяется почти вовсе и при 220° С, между тем как распадение калиевой соли совершается вполне около 200° С. При разогревании происходит отделение газа при вспучивании массы.— Вместо амаровокислой соли лучше брать ангидрид амаровый и смешать его с чистым едким кали, взятым в количестве, по весу почти равном весу ангидрида: для приготовления пирамаровой кислоты разогревание можно производить в фарфоровой чашке, и если держать температуру при 200° С до окончания вспучивания массы, а затем поднять ее на

несколько минут градусов на 215—225° С, то выходы получаются выгодные и обыкновенно почти одинаковые, соответственно количеству перерабатываемого ангидрида: в двух опытах, в которых температура поднималась до 225° С, получилось в первом опыте из 4,8 ангидрида с 3 едкого кали — 3,1 пирамаровой кислоты; во втором опыте из 5,8 ангидрида и 5 едкого кали — 4,0 пирамаров⟨ой⟩ кислоты.

При исследовании явления распадения амаровой кислоты нужно было определить свойство и количество отделяющегося газа: для определения свойства газа смесь амарового ангидрида с едким кали вводилась в колбочку (около 3-х сантиметров в диаметре), выдутую из тугоплавкого стекла; колбочка вставлялась в воздушную баню с термометром, горлышко колбочки, выставляющееся из круглого отверстия бани, соединялось посредством простой пробки и стеклянной трубочки с каучуковою трубкою, ведущей газ в ртутную ванну; отделяющийся во время разогревания газ оказался чистым водородом.— Для определения количества выделяющегося водорода колбочка с определенным количеством ангидрида и едкого кали, смешанных вместе, была соединена при посредстве хорошей пробки, выходящей вовсе из бани, с трубочкой, наполненной кусочками едкого кали, а эта трубочка посредством тонкой изогнутой стеклянной трубки — с внутреннею пустотою цилиндра (разделенного на кубич. сантиметры), погруженного в ртуть, точно, как при определении азота по способу Либиха.— Перед началом опыта замечалась температура воздуха (и ртути), объем воздуха в цилиндре и барометрическое давление; при разогревании, когда ртуть от расширения воздуха в колбочке и от отделяющегося газа опускалась в цилиндр, то цилиндр поднимался из ртути, так что ртуть в цилиндре и вне его держалась во все время опыта почти на одинаковой высоте; смотря по движению и по быстроте падения уровня ртути в цилиндре, можно было очень близко определить температуру, при которой реакция совершается с наибольшей энергией, и видеть начало и конец реакции.— Когда отделение газа прекратилось, огонь под банею тушат; при этом от охлаждения снаряда и от поглощения отделившейся воды едким кали в трубке ртуть в цилиндре поднимается, но здесь также было обращено внимание на то, чтобы уровень ртути держать по возможности на одной почти высоте в цилиндре и вне его. Когда объем в цилиндре перестанет уменьшаться, тогда прибыль в нем газа обозначит очень близко количество отделившегося водорода в куб. сантиметрах. В двух опытах, произведенных с достаточной осмотрительностью, получены следующие результаты:

1. 2,5 грам. амарового ангидрида и 3 грам. едкого кали (содержащего около 40% воды, следовательно, близкого к $HKO+2H_2O$), истолченного мелко, смешаны тщательно и внесены в колбочку, которая и соединена со снарядом; температура воздуха и ртути была 22° С, барометр показывал 756, объем газа в цилиндре 30 куб. сант.; при постепенном, медленном разогревании около 160° С масса в колбочке начинает плавиться; до 170° С газа не отделяется, объем в цилиндре увеличился едва на 5 куб. сант.; при 194° С газ начинает идти, масса в колбочке пучится и в течение 10 минут разогревания между 195 и 200° С весь газ вышел, ци-

линдр был пуст на 150 куб. сант.; грели при 200—212° С минут 15 и до 220° минут 10, и объем увеличился всего на 2 куб. сант., далее и при 225° С объем не изменялся; охлаждена, масса в колбочке тверда, вспучена, ноздревата и только слегка желта; в цилиндре через сутки газа было 107 куб. сант. при 22° С и 754 барометрической высоты; следовательно, из 2,500 ангидрида водорода получилось 0,0073 грам.; полагая, что на $C_{46}H_{38}O_4$ выделяется H_2, на 2,500 грам. ангидрида вычислится 0,0076, число, очень близкое к числу, найденному при опыте. Содержимое в колбочке легко растворилось в малом количестве воды (около 15 грам.) от прилития большого количества воды (около 150 грам.) не мутилось; уксусная кислота осаждала из раствора, который был сильно щелочен, муть и масло, которые через несколько времени превращались: муть — в твердые хлопья, а масло — в кристаллическую массу; твердого отсада получилось 1,8 грам.; из сцеженной с отсада жидкости я мог выделить 0,73 грам. бензойной кислоты.

2. Три грамма чистого ангидрида и 3 грамма едкого кали внесены в колбочку; объем газа в цилиндре 30 куб. сант., термометр 21° С, барометр 754; при разогревании наблюдались те же явления, что и в первом опыте: при 160° С масса плавилась, при 175° С объем в цилиндре 37 куб. сант., около 195° С газ пошел сильно и минут через 10, когда температура поднялась до 200° С, газ уже весь отделился; объем его в колоколе 180 куб. сант., потом, при повышении температуры до 125° С, увеличение объема произошло только на 3 куб. сант. и затем остановилось вовсе. По охлаждении через сутки при 20° С и 755 барометрического давления объем газа в колоколе был 132 куб. сант., что отвечает 0,0085 грам.; H_2 на $C_{46}H_{38}O_4$ требует 0,0091 грам. на 3 грамма ангидрида.

Из приведенных двух опытов мы имеем право заключить, что на $C_{46}H_{38}O_4$ выделяется H_2, а не H_1 или H_4, а этого нам и достаточно. Застывшая ноздреватая сильнощелочная масса в колбочке по растворении в 180 граммах воды и осаждении уксусною кислотою дала 2,15 грам. сначала жидкого, потом затвердевшего отсада; заметим, что при нейтрализовании и подкислении раствора не видно ни следа вскипания, если берется едкое кали, свободное от углекислого, из сцеженной с осадка пирамаровой кислоты жидкости я мог выделить 0, 85 бензойной кислоты. Мы увидим, что сейчас состав пирамаровой кислоты выражается формулой $C_{16}H_{16}O_2$, следовательно, распадение амарового ангидрида совершается, вероятно, по уравнению $C_{46}H_{38}O_4 + 4KHO = 2C_{16}H_{15}KO_2 + 2C_7H_5KO_2 + H_2$ — по этому уравнению из 100 частей амарового ангидрида должно получиться 73,39 пирамаровой кислоты и 33,91 бензойной,— и выходы, полученные в наших опытах, почти тождественны с выходами, вычисленными по этому уравнению. Из 2,500 грам. ангидрида мы получим 1,8 пирамар<овой> кисл<оты> и 0,73 бензойной,— по уравнению должно получиться 1,83 пирамаровой и 0,84 бензойной; из 3 грам. ангидрида получено 2,15 пирамаровой кислоты и 0,85 бензойной; должно получиться 2,2 грам. пирамаровой и 1 грам. бензойной кислоты; при не вполне осторожном разогревании в чашке из 4,8 ангидрида получилось 3,1 пирамаровой кислоты, по уравнению следует 3,5; из 5,8 ангидрида получилось 4,0 пира-

маровой кислоты, по уравнению должно получить 4,2; количества бензойной кислоты, полученные в опытах, оказываются также близки к количествам, указанным уравнением, особенно если обратить внимание на растворимость и летучесть этой кислоты; количество отделяющегося водорода, как мы уже видели, отвечает довольно хорошо предложенному уравнению.

Если при разогревании смеси ангидрида с едким кали (и особенно калийной соли амаровой кислоты с едким кали) повышение температуры происходит слишком быстро, то около 200° C образуются посторонние вещества: маслообразное тело, имеющее запах бензола, бензофенон, правда в очень малых количествах; если вести разогревание слишком далеко, градусов за 250° C, то являются те же побочные тела: очевидно, что они суть дальнейшие продукты разложения пирамаровой и бензойной солей.

Для совершенного очищения пирамаровой кислоты ее стоит только растворить в горячем разведенном щелоке углекислого натра и, охладив, смешать с большим количеством воды (на 1 ч. кислоты 100 ч. воды); если в кислоте были примеси, маслянистые или смолистые, окрашивающие ее в желтоватый или розовый цвет, то они осаждаются из разведенного водного раствора, не содержащего большого избытка углекислого натра; затем кислота осаждается из процеженного холодного раствора уксусною кислотою; если в пирамаровой кислоте была бензойная, то она остается в растворе; затверделый осадок пирамаровой кислоты промывается водою, высушивается и кристаллизуется из раствора в эфире. Пирамаровая кислота легко растворяется в равном количестве эфира и при свободном испарении его кристаллизуется толстыми ромбическими пластинками или призмами, которые обыкновенно срастаются в друзу, занимающую все дно сосуда; когда большая часть кислоты выкристаллизовалась, оставшийся раствор сливается, кристаллы споласкиваются эфиром и перекристаллизовываются из эфира же. Иногда эфирный раствор не дает кристаллов (это особенно случается, когда в эфире растворена слишком нечистая кислота), а остается по испарении в виде масла, тогда стоит только в оставшееся масло или лучше в густой раствор кислоты в эфире бросить горошинку твердой кислоты, и раствор даст кристаллы, для чего часто достаточно потереть только раствор стеклянной палочкой. В спирте пирамаровая кислота растворяется столь же легко, как в эфире, в кипящем — еще легче; но спиртовый раствор худо кристаллизуется, не дает явственных, отдельных кристаллов и застывает в твердую, кристаллическую массу; в воде даже кипяченая кислота растворяется очень мало, но светлый, процеженный горячий раствор мутится при охлаждении и через несколько часов осветляется (начиная сверху) и в нем оседают мелкие кристаллы, особенно по стенкам сосуда; кристаллы под микроскопом оказываются ромбическими пластинками; в водных растворах кали, натра, аммиака и углекислых щелочей кислота хорошо растворяется, из углекислых щелочей она легко выделяет углекислоту. Чистая кислота плавится в волосных трубках при 94° C; взятая в небольших количествах (грамма 4) перегоняется без разложения; при разогревании до 200° C она не пучится, отделяет пар, имеющий запах перуанского бальзама и грибов; расплав-

ленная кислота, равно как и перешедшая при ее перегонке жидкость, очень подвижная и при охлаждении вся превращается в кристаллическую массу; вкус пирамаровой кислоты и растворимых солей ее очень горький.

0,3775 ⟨грам.⟩ кислоты неперегнанной дали 1,109 CO_2 и 0,234 H_2O, следовательно, 80,12% C и 6,88% H.

0,398 перегнанной и потом кристаллизованной из эфира кислоты дали 1,1675 CO_2 и 0,244 H_2O, что отвечает 80,00% C и 6,81% H.

Формула $C_{16}H_{16}O_2$ требует 80,00% C и 6,66% H.

Щелочные соли пирамаровой кислоты худо кристаллизуются; водный раствор аммиачной соли при кипячении теряет аммиак, и кислота из него отделяется в виде масла; во время испарения при обыкновенной температуре дает мягкие волокнистые или чешуйчатые корки у поверхности жидкости по стенкам сосуда; не очень разведенный раствор аммиачной соли дает с раствором хлористого бария и хлористой извести муть; при кипячении муть пропадает, а при охлаждении опять является. С раствором азотной соли серебра пирамаровые щелочные соли дают белый, творожистый осадок, похожий на крахмальный клейстер; в горячих, не очень разведенных растворах происходит такой же осадок, при кипячении с большим количеством воды он растворяется почти весь; серебряная соль, осажденная из подогретых, но некипячих растворов, отфильтрованная, промытая водою и хорошо высушенная на воздухе при обыкновенной температуре или над серною кислотою под колоколом воздушного насоса, ничего не теряет при 120° C.

0,277 ⟨грам.⟩ серебряной соли, осажденной из горячего, довольно разведенного раствора, оставили по сожжении 0,086 серебра, что отвечает 31,04%.

0,360 серебряной соли, осажденной тоже из горячего раствора, оставили 0,112 серебра, следовательно, 31,06%.

0,354 соли, осажденной из холодного раствора, оставили 0,1085 серебра, следовательно, 30,65%.

0,501 соли, осажденной из горячего раствора, дали 1,012 CO_2 и 0,205 H_2O, что отвечает 55,09% C и 4,54% H.

Формула $C_{16}H_{15}AgO_2$ требует 55,33% C, 4,32% H и 31,12% Ag, следовательно, она вполне отвечает анализам.

Распадение амаровой кислоты на бензойную и пирамаровую и состав последней указывали на существование в амаровой кислоте эфиловой группы C_2H_5; чтобы решить положительно вопрос о присутствии или отсутствии такой группы в амаровой кислоте, представляется два ближайших пути: или путь исследования различных производных из пирамаровой кислоты — путь, так сказать, аналитический, или образование гомологов амаровой и пирамаровой кислот с другими спиртными группами — путь синтетический; я избрал последний. Нужно было решить, в каком процессе соединяется спиртная группа: в процессе ли образования бензамарина, при действии воздуха и едкого кали на спиртный раствор дезоксибензоина или при разложении бензамарина кипящим спиртным раствором кали или натра. Первое предположение обусловливает существование гомологов бен-

замарина, но оно не оправдалось на опыте; во всех спиртах, которые я брал, в мефиловом, изобутиловом и амиловом, образовался из дезоксибензоина при действии кислорода атмосферного воздуха и едкого кали всегда тот же бензамарин по свойствам и составу, который образуется и в простом эфиловом спирте; следовательно, процесс образования бензамарина из дезоксибензоина происходит без участия спирта. Оставалось второе предположение, и опыт подтвердил его вполне. Я подвергал бензамарин кипячению в растворах едкого кали или натра в мефиловом, изобутиловом и амиловом спиртах; бензамарин везде исчезал; но в мефиловом спирте реакция идет медленно и образуется много смолистых побочных продуктов, с амиловым спиртом получены только смолистые, некристаллизующиеся продукты; изобутиловый спирт дал хорошо кристаллизующийся продукт, хотя выход, при всех возможных изменениях в производстве реакции, был всегда невелик: редко получалось более 15% кислоты против взятого в работу бензамарина; и, кроме дезоксибензоина, образовалось еще много неисследованного, жидкого, при высокой температуре кипящего индифферентного вещества. Я нашел выгодным брать на 100 грам. бензамарина около 25 грам. едкого кали и натра и 500 грам. изобутильного спирта и, отогнав прямо до 300 грам. спирта, остаток промыть раза три небольшим количеством воды — всего грам. 100; этот водный отсад содержит много едкой щелочи и небольшое количество росноладанной кислоты; отделенную от водного отсада маслообразную жидкость, уже не сильно щелочную, перегонять с 5 или 6-ю объемами воды, приливая в перегонный снаряд по мере улетучивания из него жидкости, содержащей изобутиловый спирт, новое количество чистой воды, до тех пор пока плавающее на поверхности масло осядет на дно; тогда слить водную жидкость и прокипятить тяжелое масло еще два или три раза с новым количеством воды, все водные растворы упарить граммов до 250 (если при этом отсядет масло, то его отделить), смешать с равным объемом воды, разогреть до кипения и осадить уксусною кислотою. Твердый кристаллический отсад, иногда сначала спекшийся, состоит из мелких, микроскопических игол, сросшихся звездообразно; в кипящей воде он не изменяется, будучи отцежен, высушен, растерт, промыт небольшим количеством спирта и перекристаллизован два раза из спирта, он совершенно бел и чист. Это особенная кислота изобутилоамаровая, гомолог этиламаровой; она растворяется легко в водных растворах едких и углекислых щелочей, особенно при разогревании, из последних выделяет уже кислоту; щелочные соли ее, подобно щелочным солям этиламаровой кислоты, имеют свойство мыла, от избытка щелочи или растворимой щелочной соли они выделяются из водных растворов в виде масла или твердой массы, смотря по меньшему или большему избытку щелочей. В воде кислота почти вовсе нерастворима; 1 часть ее требует для растворения 14 ч. кипящего 95% спирта; в эфире растворяется легче, но кристаллизуется лучше из спиртного раствора в виде ромбических пластинок; кристаллизование происходит медленно, но часов через 12 остается 1 ч. кислоты на 120 ч. холодного раствора. Чистая кислота под колоколом воздушного насоса над серною кислотою ничего не теряет в весе.

0,352 ⟨грам.⟩ хорошо высушенной кислоты дали 1,036 CO_2 и 0,222 H_2O, что отвечает 80,26% C и 7,00% H.

При медленном разогревании до 125° C кислота теряет очень мало в весе, при 160° C потеря равняется едва 1%, около 175° C кислота начинает плавиться и при 179° C расплавилась совершенно; во время плавления она пучится, отделяет пузыри водяного пара и наконец принимает вид смолистой или густой маслообразной, прозрачной и бесцветной жидкости, которая остается мягкою гораздо ниже температуры плавления; при этом превращении кислота потеряла в весе до 5%.

4,816 ⟨грам.⟩ кислоты, хорошо высушенной, потеряли при плавлении 0,236, что отвечает 4,9%.

3,569 потеряли 0,190, что отвечает 5,3%.

Смолистая масса, в которую превратилась изобутиламаровая кислота, теряет со временем прозрачность, делается подобной фарфору, но в весе не изменяется; в эфире она лёгко растворяется — плывет, но если эфира взято очень немного, то тут же выделяется в виде кристаллов и, раз выделившись, уже не так легко растворяется и при кипячении; в спирте, особенно горячем, тоже легко растворяется и выделяется из раствора в виде кристаллов; 1 часть этих кристаллов требует 3,1 части кипящего 95% спирта для растворения; из раствора при охлаждении выделяются довольно крупные иглы — сростки 4-сторонних призм; в охлажденной жидкости остается едва $^1/_{10}$ доля растворенного. Иглы эти плавятся в волосных трубках при 137° C, при плавлении в весе не изменяются; малыми порциями (грамма в 4) перегоняются без разложения; перегон имеет вид и свойства расплавленной изобутиламаровой кислоты; в воде иглы нерастворимы, в едких щелочах растворяются и дают соли изобутиламаровой кислоты.

Смолистое тело, в которое превратилась изобутиламаровая кислота при плавлении, иглы, два раза из спирта перекристаллизованные, и перегон из игол, тоже два раза перекристаллизованный из спирта, дали при анализах одинаковые почти числа:

0,3815 ⟨грам.⟩ игол дали 1,181 CO_2 и 0,2321 H_2O, что отвечает 84,42% C и 6,75% H.
0,340 смолистой массы дали 1,051 CO_2 и 0,202 H_2O, что отвечает 84,30% C и 6,60% H.
0,371 перегона игол дали 1,148 CO_2 и 0,2245 H_2O, что отвечает 84,36% C и 6,72% H.

Из анализа изобутиламаровой кислоты, кристаллизованной из спирта, из количества потерянной ею при плавлении воды и из анализов изобутиламарового ангидрида, т. е. обезвоженной плавлением кислоты, выводим формулы: для кислоты $C_{50}H_{46}O_4+2H_2O$, которая требует: 80,42% C, 6,72% H и 4,82% aq (вычисляя потерю на $2H_2O$); для ангидрида ее $C_{50}H_{46}O_4$, которая требует: 84,50% C и 6,48% H. Изобутиламаровая кислота легко растворяется в водных растворах едких и углекислых щелочей, горячие и значительно разведенные растворы полученных солей застывают при охлаждении в студенистую массу; очень малые количества аммиачной соли, растворенные в воде, сообщают раствору некоторую сте-

пень вязкости; из крепких щелочных и соляных растворов изобутиламаровые щелочные соли выделяются и при температуре кипения в виде твердого мылообразного тела, и если выделены из очень крепкого щелочного или соляного раствора и, следовательно, содержат мало воды, то и при 200° C не плавятся, а только делаются мягче. Щелочные соли худо кристаллизуются, водные растворы их дают с водным раствором хлористого бария в холоде осадок, подобный клейстеру, липкий; в горячей воде осадок спекается или свертывается, как творог, но почти вовсе не растворяется; в смеси двух объемов 95% спирта с одним объемом воды осадок этот растворяется легко (но труднее соответствующей соли этиламаровой кислоты), при кипячении и при охлаждении выделяется в виде мелких, микроскопических иголок, срастающихся в пучки или в шарики. Чистая, два раза перекристаллизованная баритовая соль содержала 15,03% бария; 0,352 хорошо высушенной при 110° C соли дали 0,090 сернокислого барита; формула $C_{50}H_{46}O_4+H_6BaO_4$ требует 14,9% бария.

Серебряная соль изобутиламаровой кислоты получается в виде аморфного, нерастворимого и в горячей воде осадка:

0,502 ‹грам.› соли дали 0,114 серебра, что отвечает 22,70%.
Формула $C_{50}H_{46}O_4+Ag_2O$ требует 22,92% серебра.

Изобутиламаровая кислота и соли ее имеют сильный горький вкус.

Распадение изобутиламаровой кислоты при действии избытка едкой щелочи в высокой температуре совершенно аналогично распадению этиламаровой кислоты, только для окончания реакции с изобутиламаровой кислотой требуется несколько более высокая температура. Отделяющийся здесь газ есть также чистый водород.

3,300 грам. изобутиламаровой кислоты были смешаны с 3 грам. едкого кали и медленно разогреваемы; при 200° C газа еще вовсе не отделялось; немного выше 200° C (около 205° C) газ начал отделяться и при 225—230° C вышел весь минут в 10; затем грето при 240° C минут 5 и объем газа не изменился чувствительно; после этого охлаждено; газу получилось 98 куб. сант. при 21° C и 760 барометрического давления; это отвечает 0,0081 грам. по весу, формула $C_{50}H_{46}O_4+2H_2O$, по вычислению на H_2, требует 0,0088.

Застывшая в колбочке сильнощелочная смесь растворяется легко в малом количестве воды, от большого количества не мутится; уксусная кислота дает в растворе твердый осадок, иногда прямо порошкообразный, иногда сначала спекшийся в комок; осадка получилось 2,4 грам., он растворен в 15 грам. кипящего спирта и по охлаждении дал 2,1 грам. довольно чистой белой кислоты; из жидкости, слитой с осадка, я мог выделить 0,8 бензойной кислоты. В двух произведенных затем опытах, при которых разогревание производилось в фарфоровой чашечке, было получено, в одном, из 5,00 грам. изобутиламаровой кислоты, 3,400 грам. новой кислоты; в другом 3,200 новой кислоты из 4,800 изобутиламаровой; все выходы почти теоретические, они отвечают уравнению $C_{50}H_{46}O_4+2H_2O+2KHO=$ $=2C_{18}H_{19}KO_2+2C_7H_5KO_2+H_2$, которое требует 71,8 новой кислоты и 32,7 бензойной из 100 изобутиламаровой $C_{50}H_{46}O_4+2H_2O$.

Кристаллы новой кислоты, выделившиеся из спиртного раствора, обыкновенно довольно крупны; они имеют вид коротких 4-сторонних ромбических, наклоненных призм, раствор наиболее длинных ребер достигает 2 миллиметра. Одна часть чистой, два раза перекристаллизованной из спирта кислоты требует для растворения шесть частей кипящего 95% спирта; при охлаждении раствора в нем остается менее $^1/_{10}$ доли растворенного; в воде кислота вовсе почти нерастворима, в эфире растворяется легко. При разогревании даже при 140° С она ничего не теряет в весе; в волосных трубках плавится при 172° С, перегоняется, в небольших количествах взятая, без разложения; расплавленная (неперегнанная, равно и перегнанная) имеет вид подвижной, как вода, жидкости, которая при охлаждении скоро начинает выделять кристаллы и затем вся превращается в кристаллическую массу; легко растворяется в едких и углекислых щелочах; раствор кислоты в аммиаке при кипячении по мере улетучивания аммиака выделяет чистую кислоту в виде кристаллов; разведенные растворы щелочных солей с растворами хлористого бария и хлористой извести дают осадки хлопчатые, трудно растворимые и в горячей воде, разведенные растворы осадков не дают; с раствором азотной соли серебра получается белый творожистый осадок, который в кипящей воде большей частью растворяется и по охлаждении выделяется в виде белых хлопьев.

Чистая хорошо кристаллизованная кислота дала при анализе следующие результаты:

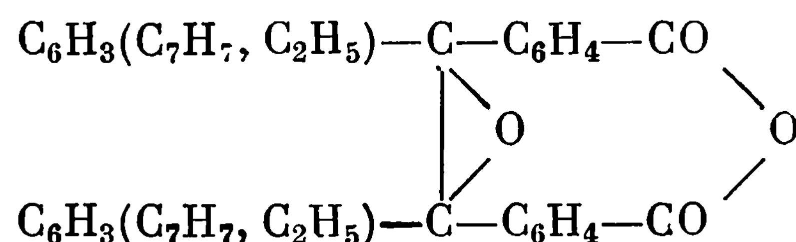
0,354 ⟨грам.⟩ кислоты дали 1,045 CO_2 и 0,239 H_2O, что отвечает 80,50% С и 7,50% Н. Формула $C_{18}H_{20}O_2$ требует 80,59% С и 7,45% Н.

0,422 серебряной соли, осажденной в холоде из разведенных растворов, дали 0,121 серебра, что отвечает 28,67% серебра.

Формула $C_{18}H_{19}AgO_2$ требует 28,80% серебра.

Сообразно вышеизложенным фактам следует заключить, что кислота пирамаровая и описанный нами ее изобутиловый гомолог суть — первая бензил-этил-бензойная, а вторая: бензил-изобутил-бензойная.

Ангидрид амаровый можно изобразить формулой



В его гомологах наместо эфиловых групп C_2H_5 стоят другие группы.

Бензил-этил-бензойная кислота изомерна с кислотою дибензилуксусною [6].

43

ЗАМЕТКА О БЕНЗОИНЕ[1]

[Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, 1880, t. 26, col. 29—30]

Бензоин нельзя перегонять без изменения. Если подвергнуть некоторое количество бензоина повторной перегонке, видно, что он вскоре полностью превращается в смесь гидрюра бензоила, бензил, дезоксибензоин и воду. Разложение происходит согласно уравнению



$$2C_7H_6O + C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{12}O + H_2O = 3C_{14}H_{12}O_2.$$

Количества веществ, образующихся в этой реакции, достаточно хорошо соответствуют количествам, указанным в уравнении. Либих, пропуская пары бензоина через нагретую трубку, наблюдал образование гидрюра бензоила. Он предположил, что бензоин прямо превращается в гидрюр бензоила, но я нашел, что и в этой реакции разложение бензоина идет по тому же уравнению, что и при перегонке.

Концентрированная дымящая английская серная кислота легко превращает бензоин в бензил, во время реакции выделяется сернистая кислота, никаких вторичных продуктов не образуется. Та же кислота, разбавленная 15—20 частями воды, едва действует даже при температуре кипения; в запаянных трубках при более высокой температуре большая часть бензоина также превращается в бензил, а среди маслянистых или смолистых продуктов находится лепиден, но всегда в очень малых количествах. Лимприхт уже наблюдал образование лепидена при действии серной кислоты на бензоин.

Квадрихлористый бензил очень легко превращается в бензил под действием серной кислоты. Реакция чистая, других продуктов не образуется.

Хлористый бензил очень хорошо растворяется в ледяной уксусной кислоте; если вводить цинковые стружки в достаточно концентрированный раствор хлористого бензила в упомянутой кислоте, то реакция начинается без промедления и жидкость сильно разогревается; если, встряхивая сосуд и погружая его в холодную воду, охладить смесь, реакция вскоре прекращается и при обыкновенной температуре больше не возобновляется, а весь хлористый бензил оказывается превращенным в дезоксибензоин, почти совершенно чистый.

Но если после добавления избытка цинка к раствору хлористого бензила не охлаждать смесь, а, после того как очень бурная реакция прекратится, подогревать еще некоторое время до кипения, восстановление идет значительно дальше и хлористый бензил превращается в стильбен.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение I

Н. Н. ЗИНИН

ВЗГЛЯД НА СОВРЕМЕННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ[1]

[Отдельное издание. Казань, 1847. 25 с.]

М⟨илостивые⟩ г⟨осудари⟩, давно ли химия неорганическая образовалась в тело науки — и вот трудами современных ученых развилась новая отрасль сведений и требует своих прав на звание науки самостоятельной под именем химии органической; эта отрасль сведений, из которой общественная и частная жизнь человека почерпают более, нежели из многих других наук, может сделать легкий упрек в том, что даже основания ее мало вошли в состав умственной жизни общества.

В химии органической мы встречаем два рода истин: одни остаются в ней самой и служат путеводителями при дальнейших исследованиях в ее области, некоторые же, кроме того, применяются прямо к решению вопросов, предлагаемых другими естественными науками. Первые не могут иметь особенной занимательности для не посвятивших себя исключительно занятиям химии, и при настоящем состоянии науки трудно было бы показать общий ход ее в развитии какого-либо частного исследования или в решении отдельного теоретического вопроса. Вторые, и по сущности их, как обнимающие больший круг знаний, и в особенности по применениям к изъяснению явлений жизни, более интересны и близки каждому. Чтобы сколько-нибудь видеть отличие нынешнего состояния химии от прошедшего и оценить успехи, сделанные ею в последнее время, мы бросим хоть только беглый взгляд на то прошлое состояние; потом укажем предмет настоящих ее занятий и средства, которыми она владеет, и, наконец, уже приступим к изложению в общих чертах того, что она сделала и имеет теперь возможность или надежду сделать для наук, занимающихся исследованием явлений жизни.

Недалеко еще от нас то время, когда во всех явлениях природы видели одно чудесное в особенном смысле слова: приписывали эти явления произволу или, лучше сказать, прихоти существ разумных, невидимых, не подлежащих чувствам человека, добрых или злых, милующих или карающих; мало этого, и целью наук, занимающихся изучением природы, полагали открытие влияния видимого мира и предполагаемых невидимых существ на судьбу человека и народов; старались при посредстве науки овладеть не только силами, обнаруживающими деятельность свою в наблюдаемых ныне явлениях, но и силами, которые произвели различные тела природы и которых деятельность или вовсе прекращена, или только приостановлена на неведомое для нас время. В самом деле, превратить камень в золото — не все ли равно, что сделать золото из ничего, потому что в камне нет золота; старались покорить своему прихотливому произволу то, что дейст

вует по вечно неизменным законам: искали, например, эликсир, делающий старика молодым или даже дарующий человеческому телу бессмертие на земле. Я говорю, что это время прошло для химии и наук естественных, но, к сожалению, все еще тянется для некоторых естествоиспытателей. Конечно, теперь уже не надеются сделать золото из камня, но еще спрашивают, не в состоянии ли организмы животных и растений производить простые вещества, не принятые ими извне; стыдятся верить явно в лекарство, излечивающее все болезни, а между тем предлагают миллионные доли грана или капли как верные средства избавиться от различных недугов; из опасения прослыть непросвещенными боятся явно утверждать влияние светил небесных и невидимых духов гор и источников на душу и тело человека, а между тем веруют в чудеса животного магнетизма и проповедуют учение о нем во всеуслышание; говоря о минеральных водах, утверждают, что искусственные не могут быть по составу их и действию на организм тождественны с естественными.

Стремление к чудесному и несбыточному перестало, наконец, быть общим уделом науки, но время тайн и фантастических теорий еще долго длилось: фармацевт или врач открывал случайно какое-нибудь химическое соединение, испытывал действие его против некоторых болезней и содержал способ приготовления в секрете или продавал его за дорогую цену. Начали объяснять явления самые общие, чаще других совершающиеся, и, за неимением достаточного числа наблюдений и опытов, не открыв способа для сравнения явлений, думали пополнить недостаток воображаемыми силами и веществами или, вернее сказать, греческими и латинскими терминами, чем, естественно, только затрудняли предмет; так произошли динамическая система, флогистон и прочие подобные теории. Влиянию мечтательности подверглись даже люди, признанные гениальными, на поприще наук метафизических; по странному забвению логики, столько обязанной их умственной деятельности, логики, запрещающей судить о том, чего не знаем, они строили системы для наук естественных, определяли возможность или невозможность явлений, развивали из диалектических силлогизмов законы природы — и все это без малейшего знания наук естественных, наук, требующих, кроме напряжения умственных способностей, еще много терпения и физических трудов. Возьмите натуральную философию Шеллинга, прочтите в энциклопедии Гегеля философию естественных наук, особенно постарайтесь вникнуть в смысл кудрявых речей их последователей Стеффенса, Реймера и других [2], вы подумаете, что их книги написаны потомками [3] астрологов, алхимиков, каббалистов, и, что всего прискорбнее, вся эта игра слов, обличающая в совершенном незнании фактов, даже часто в отсутствии здравого смысла, выдавалась и принималась за высшую премудрость, недоступную не посвященному в таинства философии. Теперь каждый, без сомнения, удивится, услышав, что земля имеет не два полюса, а четыре; что вода не может разложиться на водород и кислород, ибо она, так же как и железо, состоит из углерода и азота; что кислород и водород — не составные части воды, а различно наэлектризованная вода; что между Юпитером и Марсом в том месте небесного пространства, где теперь открыто уже 5 малых планет, вовсе не может

существовать планет, а после они же говорят, что тут должны существовать планеты наибольшей плотности; что формула Кеплера, выражающая постоянство отношений кубов средних расстояний к квадратам времен, названа только Невтоном общим тяготением; что намагниченный прут железа делается удельно тяжелее на одном конце, который потому и стремится к С. полюсу, что шарики крови образуются только по смерти ее, когда она придет в прикосновение с атм⟨осферным⟩ воздухом,— и множество подобных теорий, к которым пришли не вследствие ошибочного наблюдения или опыта, а по строгим правилам мышления, основываясь на открытых законах ума, в силу одного только суждения! — И с какой самоуверенностью эти люди берутся не только понять, но и критиковать высшие математические теории без знания элементов этой, столь консеквентной, науки. Конечно, это странно, но, к сожалению, так было; к сожалению, эти люди увлекли темною высокопарною речью своей большое число истинных дарований в мир фантазий; еще и теперь, при удивительно быстром развитии знаний, слышатся от времени до времени отголоски школы превыспренних мечтателей, издевающихся над здравым человеческим смыслом! Все это приведено не к тому, чтобы навести неблагоприятную тень на блестящие светила философии, так мало, впрочем, отдававшие справедливости великим деятелям на поприще других знаний; не к тому, чтобы усомниться в основаниях высокой науки, много им обязанной; но чтобы указать только, как ложный метод исследования опасен в его последствиях.

Естественные науки занимаются исследованием явлений природы вещественной; смотря по свойству явлений, нам представляются только два пути, ведущие к истине: путь непосредственного наблюдения и путь наблюдения, вспомоществуемого опытом[4]. Наблюдение начинается тем, что мы рассматриваем явления или вообще, посредством внешних чувств, убеждаемся в действительности их, определяем отличительные признаки и располагаем рядами, смотря по сходству,— это первый шаг; более трудное: найти общую меру для каждого ряда явлений или для некоторых из них; мало сказать, что одно явление сходно с другим в таких-то отношениях, отлично в других,— надобно дать способ отыскать численное выражение степени сходства или отличия — это второе требование. Если теперь в явлениях все фазы их могут быть выражены числами, то должно стараться открыть причину явлений, или общий закон, которому следует все изменяющееся в явлениях,— это высшая степень естествознания, с которой может начинаться аналитический способ изложения науки. Конечно, для духа человеческого кажется и того мало, он стремится дойти до первоначальных причин, от которых проистекают самые законы, спрашивает: почему же явления управляются такими, а не другими законами? Но стремление к решению подобного вопроса можно почесть тогда своевременным, когда мы узнаем законы всех или большей части явлений, а теперь еще чрезвычайно мало из совершающегося в пределах нашего чувственного созерцания подведено под частные законы, и если ум человеческий достиг этой высоты, то разве только в познании движения тел небесных и явлений света.

Немногим более полстолетия, как химия — одна из важнейших отраслей естествознания — отделилась от физики и фармации и сделалась самостоятельною наукою; к этому повело объяснение горения — явления самого обыкновенного и наиболее распространенного. Открытие кислорода и разложение воды были первым шагом в ее области; вместе с тем найден способ сравнения химических явлений; этот способ — взвешивание. Без него химия не могла быть наукою: мы случайно открыли бы многие свойства тел, умели бы делать многие химические соединения, но явления, происходящие в прикосновении тел, изменения составов остались бы необъясненными. Вес есть главное, что в химических явлениях может быть и должно быть сравниваемо; он остается до сих пор почти единственным элементом явлений [5], который приводит к открытию законов соединения и разложения тел, позволяющих не только объяснять наблюдаемые явления, определять взаимные действия прикосновенных веществ, но предсказывать их вперед и вычислять меру и вес тел, рождающихся или истребляемых в явлении. С этого времени, составляющего главную эпоху в истории химии, все отрасли ее начали быстро развиваться: анализ — основание всякого химического исследования, начало химических знаний — достиг возможной, почти математической верности. Физические и химические свойства тел имеют большую важность как в отношении чисто химическом, так и в отношении различных применений этой науки; они дают нам средство отличать одно тело от другого, открывать присутствие его в смеси или в соединении, получать его в чистом виде и пользоваться им для различных целей, но только при помощи полного качественного и количественного анализа химик в состоянии сказать, какие вещества и в каком количестве входят в состав различных тел, находящихся на поверхности земли и в досягаемых человеку недрах ее, и решить, какой материал необходим для образования различных частей растительных и животных организмов.

В самом анализе мы различаем два момента: во-первых, отделение тела из смеси и соединения с другими телами; во-вторых, определение состава тела и постоянной единицы веса, которою оно входит в соединения с другими [6]. Этим оканчивается задача химического анализа; полное решение ее тем более важно, что состав тел как единственный элемент, который подлежит верному измерению, должен служить основанием при дальнейших изысканиях: определение свойств тел и их состава не есть предел химического знания; высшая задача науки состоит в отыскании зависимости свойств от состава; закона состава, а вместе с тем и закона происхождения тела, образования его из элементов и, наконец, в объяснении явлений, наблюдаемых при происхождении тела, при действии на него различных веществ, и в определении рождающихся при этом новых составов. Первым опытом такого полного исследования обязаны мы гению Шевреля; только тридцать пять лет прошло с тех пор, как явилось в свет изыскание его над жирными телами [7], и химики, работая по образцу этого бессмертного творения, успели к прежним разъединенным фактам присоединить множество других и собрать все в стройное целое; новая обширная

наука развилась из неусыпных трудов и глубокомысленных исследований их; наука, богатая применениями, не только объемлющая задачи мертвой, безорудной природы [8], но объясняющая многие и главные явления, совершающиеся в живых организмах растений и животных.

Анализ показал, что различные вещества, из которых образованы органы растений и животных,— части, необходимые для проявления жизни тех и других,— по свойствам и составу своему всегда одинаковы; только немногие элементы этих веществ могут быть замещены другими без изменения свойств их и изменения или даже совершенного уничтожения отправлений органов. Долго предполагали, не имея средств приступить к прямому решению вопроса, что растения и животные способны производить элементы, входящие в состав их частей, или изменять одни и другие; так, утверждали, что растения производят некоторые металлы, а животные — фосфор. Но когда были сделаны точные анализы как частей растений и животных, так и веществ, принимаемых ими извне, тогда убедились, что сила, производящая или изменяющая элементы, не существует и в телах организованных: чего растение или животное не приняло извне, того ни в том, ни в другом никогда не образуется.

Живые существа — одни непосредственно, другие посредственно — получают из земли и из атмосферы все необходимое для произведения и развития их организмов и поддержания жизненных отправлений. Растение состоит из углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора, серы и некоторых металлов; пусть воздух, которым дышат листья растения, вода, которую пьют его корни, земля, в которой эти корни ищут пищи и опоры, будут лишены хоть одного из приведенных элементов, и мы увидим, что растение скоро погибнет. Посадите семя в землю, содержащую только вещества, нерастворимые в воде и кислотах и неразлагающиеся от постоянного действия сырости и воздуха, например, возьмите чистый кварц, окружите его чистым воздухом, лишенным углекислоты, аммиака и прочих примесей и состоящим только из кислорода и азота в известной пропорции, поливайте его водою, не содержащею в растворе ни солей, ни углекислоты,— вы увидите, что при достаточной теплоте семя прозябнет [9], растение будет развиваться, но слабо, вяло и скоро умрет; высушите теперь его и анализируйте — вы найдете только те вещества, которые были в семени, и в том же количестве или даже в меньшем, потерянное отыщется в земле и в воздуе, в которых растение жило.

Итак, вопрос о происхождении элементов в растениях решается анализом; эти элементы берутся извне. Но спрашивается, все ли равно, в каком бы виде, в каких бы составах они ни представлялись растению, или нет? — Химия отвечает удовлетворительно и на этот вопрос, равно важный в теории и в практике. Положительно известно, что растения принимают в себя вещества в водных растворах: металлы, фосфор и серу в виде солей; азот — также в виде аммиакальной соли; что же касается до углерода, который вместе с водою образует главную составную часть растительного тела, то в отношении его существует еще недоразумение. Вот в чем дело: наблюдение показало: 1) что растения поглощают в известные часы суток значительное количество углекислоты из атмосферного

воздуха и отделяют чистый кислород; 2) что в почве, на которой произрастают растения, всегда находится чернозем, происшедший из разрушившихся частей растений и содержащий вытяжные вещества, растворимые в воде, в состав которых входит много углерода. Теперь одни полагают, что уголь может служить пищею растений только в соединении с кислородом в виде углекислоты или в виде растворимых углекислых солей, другие утверждают, что растение питается непосредственно и вытяжными веществами из почвы. Но если обратим внимание на образование торфяных пластов из мелких растений, на увеличивание чернозема на лугах, на то, что в воздухе всегда находится достаточное количество углекислоты, и поглощение ее растениями доказано, что не только мелкие травы, но и огромные леса произрастают на глинисто-песчаной почве, совершенно голой или едва покрытой тонким слоем чернозема, а пищеприемные оконечности корешков лежат почти все на такой глубине в земле, куда не досягают растворы вытяжных веществ, что количество чернозема, покрывающего почву лесов, не только не уменьшается, но еще быстро увеличивается, что вытяжные вещества от высушивания и замерзания делаются нерастворимыми при обыкновенной температуре в чистой воде, в растворах щелочей и щелочных земель, что количество как тех, так и других в растениях далеко не достаточно для растворения вытяжных веществ, из которых должен был получиться углерод растений; если прибавим к тому, что опыты в малом виде, сделанные с достаточною осмотрительностью, доказали возможность полного развития растений совершенном отсутствии вытяжных веществ, что эти вещества в соках растений не находятся и корнями не всасываются, то мы, кажется, будем вправе отдать преимущество первому положению как более вероятному. Все возражения, против него сделанные, имеют мало основания: растения, которых листья не поглощают углекислоты, ничего не доказывают,— их корни могут всасывать воду, напитанную этой кислотой, и растворы углекислых солей; растения чужеядные, которые питаются уже готовым соком других растений, а сами углекислоты разлагать не могут, представляют, как кажется с первого взгляда, исключение, противоречащее первому положению, но они ничего не говорят в пользу второго положения, ибо питаться готовым соком растений не все равно, что питаться раствором вытяжных веществ; к тому же, положение, что растения получают углерод, необходимый для вырабатывания различных частей их, в виде углекислоты, не влечет невозможности принятия в некоторые органы других углеродистых составов и развития или жизни на счет их; всем известно, что зародыш в семенах развивается первоначально на счет сахаристых веществ, или содержащихся уже в семени, или происходящих во время прозябания из крахмалистых, слизистых и древесных веществ семени; что сахар, собирающийся в значительном количестве в первый год в корнях растений, называемых корнеплодными, весь употребляется во второй год для развития различных частей растений, т. е. служит пищею,— вообще мы знаем, что почки, цветы, плоды растений питаются не углекислотою, которой они поглощать и разлагать не способны, а уже готовым соком, следовательно, если многие части растений, которые можно во всяком случае рассматри-

вать как отдельные неделимые, питаются веществами, приготовленными в других частях, то что же тут особенного, если находятся целые растения, живущие на счет сока других растений, которого, однако же, углерод все-таки произошел из углекислоты. Вообще должно сказать, что все эти явления не опровергают приведенного первого положения и не имеют никакого отношения ко второму. За всем тем, не менее справедливо, что чернозем способствует более скорому и сильному развитию растений; действие его происходит от следующих главных причин: он делает почву более рыхлою, а следовательно, облегчает воздуху и воде доступ к различным минеральным веществам почвы, которых продукты разложения необходимо должны содержаться в пище растений; далее, чернозем состоит из веществ, находящихся в постоянном процессе тления, который сопряжен с поглощением атмосферного воздуха и отделением углекислоты, эта углекислота служит пищею растений и способствует скорейшему разложению кремнекислых солей почвы и растворению углекислых щелочных земель; наконец, замечено, что в процессе тления чернозема при свободном доступе атмосферы воздуха и влажности может образоваться аммиак — главный и, вероятно, единственный источник азота, содержащегося в различных частях растений; сверх этого, чернозем, равно как самый уголь и все углистые вещества, сильно поглощает углекислоту и аммиак из воздуха и отдает воде, смачивающей их. Следовательно, удобрение полей веществами, содержащими чернозем или превращающимися в него, может быть очень важно, но один чернозем не во всяком случае производит или восстановляет плодородие почвы; нужно, чтобы вещество удобряющее содержало в себе не только углерод и азот, но и все минеральные составные части растений, возделываемых на почве, лишенной этих составных частей. Известно, например, что зерна пшеницы и овса содержат значительное количество фосфора и горькозема[10]; напрасно, следовательно, стали бы ожидать урожая пшеницы или овса на пашне, удобренной, но не содержащей фосфора или горькозема. Также необходимо обращать внимание на вещества, извергаемые корешками, которые, оставаясь в почве, бывают вредны другим растениям и самому отделяющему их растению. Быстрому разложению этих веществ, а равно и умирающих корешков способствует, правда, и разрыхление почвы, но часто его недостаточно, и надо обратиться к телам, которые сильно поглощают отделяемые вещества, препятствующие им гнить, и переводят вредный процесс гниения в процесс тления. Так действуют отчасти чернозем, гипс, известь, а лучше всех уголь.

Не станем входить в подробности рассматривания, какие минеральные вещества нужны для различных растений; мы сказали довольно, чтобы понять, сколь важны исследования состава растений, почвы, на которой хотим их возделывать, и удобряющих веществ, долженствующих возвысить плодородие полей. Все составные части растения необходимы для полного развития его: углерод доставляется ему в виде углекислоты атмосферным воздухом и черноземом; азот — в виде аммиака и солей его, то же — атмосферным воздухом, черноземом и другими удобряющими ор-

ганическими веществами; минеральные части — почвою и удобряющим веществом; только немногие из последних частей и для весьма немногих растений могут быть заменены один другими, и то едва ли без вреда ⟨для⟩ растительного организма; некоторые же из них, будучи полезны для одних растений, становятся убивающими ядами для других. Процесс растительной жизни обнаруживается вне организмов растений изменением состава почвы и воздуха,— в последнем растения уничтожают аммиак и углекислоту и увеличивают количество кислорода. Таким образом, химия при помощи анализа решает задачи о питании растений — задачу величайшей важности как для физиологии растений, так и для всех отраслей сельского хозяйства; остающиеся еще неясности, спорные положения и нерешенные вопросы, если только они входят в область химии, уничтожатся непременно при помощи опытов и наблюдений, сделанных с полным знанием этой науки, на основании общих правил ее исследований.

Из углекислоты, аммиака, солей, окисей металлов и воды растение вырабатывает различные более сложные вещества, из которых строятся его органы, необходимые для поддержания жизни неделимого[11] и распространения рода. Жизненные силы растения в этом отношении тем характеризуются, что производят из простых составов сложные; все эти сложные составы можно разделить на два класса: одни содержат азот, другие не содержат его; последние или состоят из углерода, соединенного с водородом и кислородом, в пропорции воды,— сюда относятся древесина, крахмал, сахар, камедь — вещества, наиболее распространенные и составляющие главную основу растений *,— или имеют особенный состав, каковы, например, жирные тела, воск, смолы, эфирные масла, они содержат менее кислорода, нежели предыдущие; некоторые из эфирных масл вовсе лишены этого элемента; наконец, следуют растительные кислоты. Вообще, все свободные от азота вещества содержат на определенное количество углерода гораздо менее кислорода, нежели углекислота, из которой они произошли. Азотистые вещества суть или общие всем растениям или содержащиеся только в некоторых из них и притом в малом количестве; последние будут, вообще, тела лекарственные, сильно действующие; к первым же относятся растительный белок, клейковина, творог[12] и студень, в образовании их участвовал и аммиак; по составу они почти не разнятся друг от друга, и все содержат серу, а первые два — и фосфор.

Обратимся теперь к животным и посмотрим, что химия может сделать для объяснения некоторых явлений жизни этих высших существ. Мы видели, что растения получают питание из царства минерального и из атмосферы или из разрушающихся остатков растений и животных; животные же все питаются исключительно растениями и животными, взросшими на счет растений. Мы видели, из чего состоят растения; эта пища, на счет которой развивается тело животного, увеличивается масса или поддерживается приобретенная, вследствие воспроизведения потреблен-

* Все они легко переходят в сахар; состав их различествует только количеством воды.

ной в обнаруживании силы, например, вообще совершаются все отправления жизни. Известно, что пища, принятая в органы пищеварения, поступает сначала в кровь, делается кровью и потом уже превращается в какую-нибудь часть организма. Как пища, так и кровь должны содержать все элементы тела, если животное не имеет способности производить их или превращать одни в другие. Анализ показал нам, что не только эти элементы, но и сложные органические соединения, материалы, из которых построены органы тела, почти все находятся готовыми в крови и уже в пище. В самом деле, главная основа животного тела состоит из азотистых соединений, затем следуют жир и минеральные вещества, находящиеся в большом количестве в костях. Первые содержат, кроме углерода, водорода, кислорода и азота, еще серу, фосфор и минеральные вещества костей; вторые состоят большею частью только из углерода, водорода и кислорода, один жир мозга содержит азот и фосфор, а жир, отделяемый печенью в виде желчи (натронного мыла этого жира), содержит много серы; последние, наконец, состоят из фосфорнокислой извести с небольшою примесью других солей; вообще, из минеральных веществ находятся в теле известь, горькозем, железо и щелочи. В крови находятся те самые азотистые соединения, из которых образованы различные ткани тела и мышцы, составляющие по массе наибольшую организованную часть животного; сверх того, эти соединения тождественны даже и по количеству и качеству содержащихся в них минеральных веществ с азотистыми соединениями растений, употребляемых в пищу; следовательно, в отношении к ним весь процесс питания состоит в растворении и выделении их из растений и в превращении одного в другое, что вследствие их свойств и почти совершенной одинаковости состава должно происходить очень легко. Жирные вещества животных, которые составляют большею частью особенные, бесформенные отложения в теле, лишенные организации, входят также все в состав крови; в питающих растениях их или вовсе нет, или находится только мало, ибо немногие растения содержат значительное количество жира, одинакового с жиром некоторых животных, большая же часть растительных жиров отлична по составу и свойствам от жира животного, что касается до веществ минеральных, то они все находятся в различных соединениях в крови и в пище. Из всех животных веществ нет ни одного, в котором бы водород и кислород был в пропорции воды, между тем как все растительные вещества такого состава: сахар, крахмал и пр., входят в большом количестве в пищу, и все почти, не извергаясь наружу, исчезают в процессе питания. Что сделалось с этими растительными веществами; откуда берется в животном жир; не могут ли первые переходить в последний? — вот вопросы, которые следует решить, принимая в соображение бо́льшую часть явлений жизни.

В химических лабораториях нам удается превратить сахар только в летучую, жирную кислоту, находящуюся в коровьем масле; в растениях жир отлагается почти всегда в тех частях, которые питаются уже выработанным соком, т. е. раствором сахаристых, камедистых и слизистых веществ, не содержащим, однако же, жира, следовательно, в растениях эти вещества могут переходит в жир. Далее, прямые опыты показали, что некоторые

животные, пчелы например, вырабатывают в своих организмах из чистого сахара воск — вещество, по составу и свойствам входящее в разряд жирных тел, которые сами занимают средину между сахаристыми веществами и воском, так что пчелы должны сначала превратить сахар в жир, а потом из этого уже образовать воск.

Рассматривая вопрос питания в совокупности с процессами дыхания и отделений вообще и с явлениями органической теплоты, мы убедимся в непреложной истине образования большей части жира животных из веществ сахаристых или крахмалистых. В процессе дыхания животное принимает в свои органы дыхания определенный объем атмосферного воздуха, кислород которого исчезает, а па место его выдыхаются углекислота и водяной пар, азот же при этом остается без изменения; иногда азота выдыхается более, нежели сколько вдыхается, этот избыток его происходит от атмосферного воздуха, поступившего в тело другими путями, например принятого вместе с пищею. Объем извергнутой углекислоты для животных травоядных, получающих достаточное количество пищи, почти равен объему поглощенного кислорода; для животных плотоядных первый значительно менее последнего, часто даже вдвое. Кровь приходит в органах дыхания в прикосновение с кислородом и соединяется с ним, отделяя углекислоту; известно, что в высших, краснокровных животных цвет крови при этом делается алее, следовательно, явно, что здесь происходит изменение в красильном веществе, которое находится только в шариках крови и содержит значительное количество железа в виде окиси. Хотя цвет красильного вещества и не зависит исключительно от этого металла,— ибо его можно отделить, и цвет вещества не уничтожится, а только сделается гораздо бурее,— однако же если примем во внимание, что окись железа легко восстанавливается в закись, которая имеет способность соединяться с углекислотою, что углекислая закись железа в прикосновении с кислородом легко превращается в окись при отделении углекислоты, что все вещества, имеющие сильное сродство с железом, изменяют быстро состав крови, так что она более не алеет в прикосновении с кислородом и поглощает его гораздо менее, то можем с достоверностью заключить, что железо, находящееся в шариках крови, сообщает им способность принимать кислород и разносить его к разным частям организма, досягаемым для артериальной крови. Нам известно, что эта способность принадлежит не только красильному веществу шариков крови, но и другим телам, составляющим главную массу шариков и, кроме того, находящимся в крови в растворенном состоянии. Именно, азотистые соединения: фибрин и белок, особенно первый, имеют способность поглощать кислород и, соединяясь с ним, образуют степени окисления, которые мы находим в ложных плевах, в различных покровах животных, например, в роговых тканях, в волосах; хрящ и клеевые ткани, происходящие из азотистых соединений крови, содержат также на определенное количество углерода более кислорода, нежели последние.

Если будем рассматривать животное уже взрослое, то увидим, что масса его не изменяется ощутительно и состав ее остается тот же, так что принятая пища и поглощенный кислород в нем как бы уничтожаются,

но, исследовав отделения животного тела, мы найдем весь азот азотистых частей пищи в отделениях почек, пищеприемного канала и кожи. Этот азот соединен здесь с меньшим количеством углерода, нежели в азотистых веществах пищи, так что состав извержений одинаков с составом углекислых солей аммиака; однако же потерянное количество углерода далеко не достаточно для образования всей углекислоты, извергаемой органом дыхания, особенно у животных травоядных. Присовокупив к этому, что сахаристые и крахмальные вещества исчезают в организме, мы вправе заключить, что большая часть выдыхаемой углекислоты образуется на счет их углерода. Если животное употребляет в пищу азотистые вещества и жир, исчезающий в его организме, как это имеет место для животных плотоядных, то углерод жира вознаграждает недостаток углерода азотистых веществ; водород жира соединяется также с частью поглощаемого кровью кислорода и образует воду, которая выдыхается вместе с углекислотою в виде пара или отделяется чрез кожу и другими путями — в этом случае объем углекислоты гораздо менее объема вдыхаемого кислорода. Клеевые ткани пищи и вся часть желчи, растворимая в воде, уничтожаются точно так же в организме, как и принятый в пищу жир.

Известно, что углерод и водород, в каком бы виде они ни были, соединяясь с кислородом и превращаясь в углекислоту и воду, отделяют всегда определенное, постоянное количество теплотвора[13], который повышает температуру образующихся продуктов и окружающей среды. Этот теплотвор будет источником животной теплоты, различной для различных животных и почти не зависимой от внешней температуры. Все наблюдения доказывают, что теплота тела при одинаковых условиях прямо пропорциональна количеству кислорода, поглощаемого животным. Сообразив все изложенное выше и сличая вообще состав пищи животных с составом веществ, находящихся в организме и отделяющихся из него различными путями, мы заключаем, что все крахмалистые и сахаристые составы, равно и жир, отделяются из организма в виде углекислоты и воды и служат для сообщения телу животного свойственной ему теплоты.

Мы знаем, что теплота тела увеличивается более или менее при напряженных движениях животного и вместе с этим учащается дыхание, ускоряется обращение крови, следовательно, в одно и то же время большое количество крови приходит в прикосновение с вдыхаемым воздухом, и кислород его поглощается совершеннее, но зато увеличивается и аппетит, т. е. стремление вознаградить потребленные части организма. Здесь является зависимость употребленной животным силы от количества истребленной дыханием части организма или пищи, что, очевидно, все равно, ибо пища участвует в нормальных отправлениях жизни, превратившись сначала в кровь — общего восстановителя всех потребленных частей тех органов, в которых совершается отправление.

Различные внешние условия жизни требуют для поддержания организма в нормальном состоянии различной пищи; холодный, сухой воздух, содержащий в одинаковом объеме более кислорода, и легкая одежда, позволяющая свободно рассеиваться теплоте, развитой в теле, требуют больше крахмальной, сахаристой и жирной пищи: постоянное и значительное

напряжение мышц, необходимое для обнаружения телесной силы. или в движении, или в стремлении произвести оное, требует более пищи азотистой. Животные плотоядные, долженствующие добывать себе пищу с боя, отыскивать и преследовать свою добычу, следовательно, во всем этом обнаруживать телесную силу, находят в снедаемом ими мясе большое количество азотистых веществ. Они менее прожорливы в странах жарких, нежели в холодных; мышцы их жестки, содержат в одинаковом объеме больше волокна, нежели мышцы травоядных животных; жиру в большей части этих животных мало, за исключением немногих, они вообще к ожирению не очень способны; извержения их пищеприемного канала состоят почти из одних только землистых, нерастворимых в воде веществ; отделение почек содержит много фосфорной кислоты и азотистых веществ, и притом у животных с сильноразвитыми органами дыхания в этих веществах количество углерода по сравнению с количеством азота вдвое меньше, нежели у животных, которых органы дыхания действуют слабо; легкие извергают объем углекислоты, меньший объема поглощенного кислорода; отделений кожи почти вовсе нет. Животные травоядные не принуждены далеко бегать за пищею, они почти везде находят ее и добывают без особенного напряжения мышц, зато эта пища доставляет им немного азотистых веществ; мышцы их мягче; даже в диком состоянии и в возможно холодных климатах в теле их всегда находится хотя немного жиру; они к ожирению очень способны; извержения пищеприемного канала их содержат минеральные нерастворимые соли костей и много древесины, смолистых, воску и жиру подобных веществ; фосфорная кислота вовсе почти не находится в отделении почек, и азотистых веществ в нем содержится менее, нежели у плотоядных животных. Притом если животное производит много движения, то азотистые вещества содержат менее углерода и более азота; если же животное покоится, то количество углерода увеличивается, азота же уменьшается; легкие отделяют объем углекислоты, почти равный объему поглощенного кислорода; отделения кожи обильны.

Если животное не будет принимать пищи, то количество отделений уменьшится, но не прекратится вовсе; животное, продолжая жить на счет образованных частей его тела, будет уменьшаться в весе и слабеть силами; в нем исчезнет не только весь почти жир, но и мышцы сделаются тонее, мягче, в одном и том же объеме их будет меньше протеина. Исчезание жира происходит быстрее, чем исчезание мышц, ибо количество протеиновых соединений, отвечающее всему азоту, находимому в извержениях, дает гораздо менее углерода, нежели сколько должно отделиться его из тела в виде углекислоты, и чем более жира в теле, тем животное долее не погибнет от голода. В тепле и без движения оно тоже будет медленнее уменьшаться в массе и проживет долее, нежели в холоде и при движении; животное, у которого органы дыхания развиты слабо, кровообращение медленно, движения ленивы, теплота мало значительна, выдержит более голода, нежели животное с противными свойствами. Мозг, как самый благородный орган, который природа защищает всеми возможными мерами, последний начинает испытывать разрушающее действие

кислорода, и помешательство от голода есть верный признак уже близкого конца жизни. Те же явления повторяются не только при совершенном воздержании от пищи, но и при отсутствии в ней различных веществ для воспроизведения потребных в явлениях жизни частей тела и для поддержания процесса дыхания и отделения теплоты; животное умрет от голода, если в пище, им принимаемой, не будет находиться фибрина, белка или творогу, по крайней мере в количестве, отвечающем азоту его извержений; оно заболеет и умрет, если пища не будет содержать минеральных веществ костей, находимых в извержениях, или если в ней будет менее крахмалистых, сахаристых или жирных тел, назначенных природою различным животным для произведения их теплоты и защищения тела от разрушительного влияния кислорода. Напрасно, следовательно, из опытов над собаками, которые умирают от голода, питаясь сахаром, крахмалом или студенью, над гусями, которые тоже делаются больны и умирают, питаясь белком яичным, хотят заключить о непитательности этих веществ.

Воздержание от свойственной животному пищи влечет за собою уменьшение в массе и упадок сил; наоборот, пища надлежащего состава и принятая в надлежащем количестве увеличивает массу мышц и у животных, травоядных особенно, способствует накоплению значительного количества жира. Условия большего развития мышц и отложения жира зависят как от свойств пищи, так и от образа жизни; последний определяется показанною уже выше зависимостью процесса питания от процесса дыхания, развития органической теплоты и обнаружения силы мышц; следовательно, мы должны быть в состоянии увеличить в теле и мышцы и жир по произволу. В самом деле, наблюдения над откармливанием домашних животных показали, что животное, содержимое в покое и в тепле, питающееся преимущественно крахмалистыми и сахаристыми веществами и получающее их в избытке, скоро отлагает в теле большое количество жира, и, кроме того, некоторые отделения, например молоко такого животного содержит более масла, шерсть его делается блестящею от покрывающего ее слоя жира. Вещества углеродистоводородистые, неспособные превращаться в жир, но исчезающие в организме, каковы, например, винный спирт, некоторые органические кислоты, способствуют образованию жира преимущественно тем, что поглощают часть находящегося в крови кислорода и, превращаясь в углекислоту и воду, производят значительное количество тепла и, следовательно, заменяют сахаристые и крахмалистые вещества и защищают образовавшийся из них жир от действия вдыхаемого кислорода. Если животное, содержимое при тех же условиях, получает в пищу вместе с достаточным количеством крахмалистых или сахаристых веществ также значительное количество азотистых соединений, в зернах злаков, в породах гороха, в бобах или в мясе, если оно всеядное, то в теле этого животного мышцы увеличиваются в массе и делаются мягче и сочнее, отделения его содержат более азота, например в молоке находим более творогу. При движении и работах, не изнуряющих, но требующих продолжительного и сильного напряжения мышц, последние развиваются сильнее при достаточном количестве азотистых веществ в пище, но вместе с тем делаются жесткими и несочными и количество азотистых извержений вообще увели-

чивается. Жир мозга и нервов содержит фосфор и азот, следовательно, в образовании его участвуют азотистые соединения крови или пищи; хрящи, органическая основа костей, все роговые и клеевые ткани содержат азот, а некоторые из них и серу, кроме того, состав их вообще таков, что нельзя оспаривать происхождение их из тех же азотистых соединений; сера, содержащаяся в жире желчи, вероятно, происходит также из этих соединений.

Рассматривая состав веществ, назначенных для развития зародыша в яйце, вне утробы матери, и состав пищи, нужной для малютки млекопитающих животных, мы находим в них все части, необходимые для образования различных органов тела. В яйце содержится протеиновое соединение, белок, который по составу почти тождествен с волокном мышц, последнее содержит только более фосфора и менее серы, много жиру, исчезающего большею частью в последнем периоде пребывания малютки в яйце, когда уже органы дыхания начинают совершать свое отправление. Фосфор, необходимый для образования мозга и костей и для превращения белка в фибрин, находится в значительном количестве в желтке в виде фосфороглицериновой кислоты, в последнем содержится и холестерин — особенное вещество мозга и желчи. Минеральные вещества костей также входят в состав белка, а красильное вещество желтка содержит железо — составную часть красильного вещества кровяных шариков. Молоко, исключительная пища молодых млекопитающих, как плотоядных, так и травоядных, содержит творог, отличающийся по составу от волокна мышц и белка только тем, что в нем нет фосфора. Масло и молочный сахар молока назначены для поддержания процесса дыхания и образования теплоты; деятельность органов дыхания у молодых животных обыкновенно значительнее, нежели у взрослых. В молоке мы находим железо, много фосфора и особенно значительное количество минеральных веществ, употребляемых организмом для превращения хрящей в кости.

Изложенное нами достаточно показывает назначение каждой части пищи в экономии жизни — в органических отправлениях тела; азотистые соединения являются веществами, собственно плототворными, условливающими развитие и деятельность мышц,— сахаристые, крахмалистые и жирные тела поддерживают при посредстве кислорода, поглощаемого в органах дыхания, органическую теплоту и защищают мышцы и прочие более важные части тела от действия вдыхаемого кислорода. Предложенный вопрос о происхождении жира из сахаристых и крахмалистых веществ решается вполне, мало того, приведенные факты определяют и назначение жира в теле; он представляется веществом переходным, в виде которого являются водород и весь углерод сахара или крахмала, а также и часть углерода и водорода некоторых азотистых тел пищи, чтобы потом превратиться в углекислоту и воду; отлагаясь при известных условиях в различных частях тела, он составляет запас, делающийся часто необходимым для поддержания процесса дыхания и образования органической теплоты. Так, например, животные, проводящие зиму во сне, жиреют сильно к осени, и несмотря на то что во время зимнего сна деятельность органов дыхания значительно слабеет и температура тела много понижа-

ется, все-таки весь почти жир в них исчезает, и они просыпаются чрезвычайно похуделыми.

При составлении правил о воспитании молодых животных, не исключая и человека, равно и правил о поддержании, а иногда и восстановлении здоровья при различных образах жизни в различных возрастах, должно обращать внимание на тесную зависимость процессов плототворения, дыхания, обнаруживания мышечной силы и поддержания теплоты тела. Не должно также опускать из вида этой зависимости и при объяснении различных явлений даже в больном организме: особенные причины, например, возмущения в деятельности нервной системы, которая условливает отправление различных органов, могут иногда изменять количественно и качественно; но тем не менее общие законы остаются неприкосновенными до самой смерти.

Все почти явления, наблюдаемые нами, совершаются под влиянием законов химии, и, как скоро вопрос относится к области этой науки, ответ ее всегда бывает определителен и точен, ибо основывается на количестве и качестве как потребляемых в явлении тел, так и рождающихся новых соединений. Способы, предлагаемые химиею, достигают удивительной верности; объяснения всегда проистекают из совокупности свойств, из самой сущности предмета, а не из произвольных предположений, не из одной комбинации общих понятий.

Вы видели, мм. гг., в какой ясности и простоте дозволяет настоящее состояние химии представить главнейшие процессы органической жизни, слишком много встретили бы мы на пути этих исследований еще не решенных вопросов, но мы не будем углубляться в исследование частностей, оно повело бы нас слишком далеко.— Чего же недостает для решения их? — Фактов, наблюдений и опытов. Это положительно верно, и всякому, кто понимает святое дело истины, странно слышать легкомысленные жалобы на практическое направление века; страннее того, непонятнее читать и слышать мнения людей, которые сами занимаются или должны были бы заниматься практическими науками, «о громадности и бесполезности каких-то фактов», вероятно, им только известных. Не верьте, мм. гг., этим жалобам, не верьте этим мнениям; в них нет истины; дух лени, лжи и суетной напыщенности внушает их.

Приложение II

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН. ВОСПОМИНАНИЯ О НЕМ И БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

А. П. БОРОДИН и А. М. БУТЛЕРОВ

[Журнал Русского физико-химического общества, Отд. хим., 1880, т. 12, с. 215—252]

6 февраля 1880 года русская химия понесла тяжкую утрату: скончался один из старейших ее представителей, наиболее знаменитый и заслуженный из них, Николай Николаевич Зинин. С его научной и педагогической деятельностью соединено возникновение русской химической школы; ему обязана русская химия по преимуществу своим вступлением в самостоятельную жизнь; его труды впервые заставили ученых Западной Европы отвести русской химии почетное место. Громкое имя Зинина открывает собою целый ряд имен русских химиков, сделавшихся известными в науке, и большая доля этих химиков — ученики Зинина или ученики его учеников. Именем Зинина может по справедливости гордиться русская наука. Самым тесным, кровным родством связана была химия в России со своим знаменитым покойным представителем, и болезненнотяжко чувствуется безвозвратная потеря.

В качестве бывших учеников покойного и людей, ему близких, посвящаем его памяти этот очерк.

Николай Николаевич Зинин родился в 1812 году, 13/25 августа, на одной из далеких окраин России, близ границы Персии, в Шуше, за Кавказом[1]. В самом раннем детстве, нескольких дней от роду, Н. Н. лишился своих обоих родителей, умерших один вслед за другим. Н. Н. остался на руках своих старших сестер, родных ему только по отцу. Но и с ними не пришлось ему долго оставаться: какая-то эпидемия посетила тот край и ею тяжело поражены были и Н. Н., и его сестры. Когда Н. Н. выздоровел и пришел в себя, то услышал весть о смерти обеих сестер. Ребенком он остался, таким образом, одинокий в далекой стране; но у него были родственники во внутренних губерниях России: дядя в Саратове и замужняя сестра в Пензе. Его перевезли в Саратов к дяде и отдали там в гимназию. Под руководством дяди Зинин начал было приготовляться к поступлению в Институт инженеров путей сообщения, но внезапная смерть дяди помешала осуществиться этому намерению. Небольшое имущество, оставшееся после покойных сестер и дяди, перешло между тем каким-то образом в руки замужней сестры; — но у молодого человека осталась любовь к знанию и с нею он сумел проложить себе путь. Оставивши в стороне мысль о далеком и недостижимом теперь, по его средствам, Петербурге, он отправился в Казань, для поступления в университет, и там очень скоро сумел обратить на себя внимание своими блестящими, из ряду вон выходящими дарованиями. Таким образом, к лучшему будущему на-

Николай Зининъ родился въ
Пензѣ въ 1810мъ году. Окончивъ курсъ
ученія въ Саратовской Гимназіи
поступилъ въ Казанской Универси
тетъ по отдѣленію физикоматема
тическихъ наукъ, получилъ степень
кандидата и былъ сдѣланъ репети
торомъ физики, потомъ преподавалъ
Аналитическую механику и химію;
выдержалъ экзаменъ на степень ма
гистра физикоматематическихъ наукъ,
сдѣланъ адъюнктъ-профессоромъ химіи
и посланъ для усовершенствованія по
этой части, за границу, - гдѣ и про
былъ три года, занимался химіею и
естествен. исторіею у знаменитѣйшихъ
ученыхъ Германіи, Франціи и Англіи.
По возвращеніи подвергался испытанію
на степень доктора естеств. наукъ во
второмъ отдѣленіи философскаго
факультета, съ дозволенія Господина
исправлявшаго должность Министра
Народнаго Просвѣщенія, Его Сіятель-
ства Графа Протасова. - Теперь
будетъ защищать написанное имъ
разсужденіе.

Автобиографическая записка Н. Н. Зинина (январь 1841 г.)

правилась судьба будущего знаменитого ученого: осуществись первоначальное намерение Зинина, корпорация инженеров путей сообщения, конечно, приобрела бы в его лице выдающегося деятеля, но много потеряла бы наука в России. И только теперь в состоянии мы оценить, как велика была бы эта потеря. В этом случае, как и во многих других, университетская наука сослужила свою службу, сохранив достойную личность для себя самой, т. е. для чистого знания, надежнейшего из двигателей на пути человеческого развития.

О гимназической жизни Н. Н. в Саратове имеется лишь немного сведений *. По своим замечательным способностям и блестящим успехам в учении Н. Н. сильно выдавался уже и тогда между своими товарищами. Его необычайная память считалась почти чудом, а знаниями он превосходил всех соучеников, которые постоянно обращались к нему за разъяснениями. Особенно по латинскому языку Зинин был постоянным помощником и руководителем некоторых товарищей: их переводы представлялись учителю не иначе, как после просмотра и поправки их Зининым, и были примеры, что ученики, не особенно сильные сами по себе, в латинском языке считались хорошими благодаря помощи Зинина. При встрече учеников гимназии с учениками духовного училища нередко происходили споры относительно лучшего знания латинского языка теми или другими, и однажды устроен был род поединка между Зининым и лучшим учеником-латинистом духовного училища. Победа легко досталась Зинину: он ответил на все вопросы своего противника и, с своей стороны, сумел задать ему такие вопросы, что значительная часть их осталась без ответа. «Я знаю больше его, а он знает больше всех вас!» — сказал своим товарищам-гимназистам победитель, очевидно, вполне сознававший свое превосходство.

На гимназических экзаменах Зинин блистал своими знаниями. Однажды, экзаменуясь публично, он отвечал так отчетливо, что тогдашний саратовский губернатор, присутствовавший на экзамене, лично пожелал удостовериться в том, что вопросы, предложенные Зинину, не были подготовлены заранее. Губернатор сам задал несколько вопросов, и Зинин ответил на них так, что привел губернатора в восхищение.

Любовь к естествознанию проявлялась в Н. Н. уже и в то время: по праздникам он делал ботанические экскурсии, отправляясь на них иногда верст за десять, если не больше. Замечательные физические силы позволяли ему проводить в этих экскурсиях часов по двенадцати сряду и, возвратясь, заниматься без устали, в тот же вечер, раскладыванием собранных растений. Вместе с физической силой Зинин обладал и замечательною ловкостью: ему не представляло труда перепрыгнуть чрез забор аршина в три вышиной. И кто знает — быть может, эти неосторожные гимнастические подвиги юности подготовили болезнь (подвижность почки), которая свела его в могилу.

* Мы обязаны ими М. И. Лаврову (ныне кассиру И. Акад. наук), старому знакомому Зинина, учившемуся в Саратовском уездном духовном училище в то время, когда Зинин был в гимназии [2]. Считаем долгом выразить г. Лаврову искреннюю благодарность.

В Казани Н. Н. поступил в 1830 году на математическое отделение тогдашнего философского факультета. И здесь он, наверно, первенствовал между товарищами. На него скоро обратили внимание наиболее известные профессора: знаменитый математик Лобачевский, астроном Симонов, а также и попечитель учебного округа Мусин-Пушкин, к которому Н. Н. поступил потом в дом для занятий с детьми. Влияние названных лиц, вероятно, немало способствовало закреплению Зинина науке. Старым казанцам хорошо известно, как много теплоты душевной скрывалось под суровой на взгляд наружностью Николая Ивановича Лобачевского, с каким вниманием относился он к возникавшим дарованиям и как умел ободрять и поощрять начинающих в их научных стремлениях. Что касается Михаила Николаевича Мусина-Пушкина, то его знают более по последнему месту его службы, как попечителя С.-Петербургского учебного округа. Он не пользовался здесь симпатиями, и это совершенно понятно: патриархальный и подчас грубоватый тон, в каком привык он обращаться не только к учащимся, но и к учащим, ему подчиненным, составлял резкий диссонанс со складом столичных, наружно вылощенных отношений. Это мешало замечать те несомненно хорошие стороны, за которые ценили и любили Мусина-Пушкина в патриархальной провинции, бывшей столице татарского царства. Там привыкли к тому, что́ было в нем угловатого, и видели в нем по преимуществу лицо, искренно и постоянно проникнутое желанием покровительствовать научной деятельности и содействовать возвышению университета,— лицо, умеющее ценить не наружную исполнительность и угодливость, а истинное дело. В Казани знали, что, при известной горячности М⟨усина⟩-Пушкина, легко может достаться от него за какой-нибудь незначительный промах, что форма выговора, обыкновенно делавшегося им лично, на словах, может не отличаться нежностью выражений, но зато знали также, что этим выговором дело и кончится, не оставляя ничего недоговоренного, никаких горьких следов, и что, в случае нужды, в М⟨усине⟩-Пушкине каждый преподаватель, каждый студент найдет энергичного, горячего защитника и покровителя. При таких условиях Николай Николаевич Зинин, очевидно, не мог не обратить на себя особенного внимания. Во время университетского курса, при переходе со 2-го разряда (курса) [3] на 3-й (в то время — последний), он получил золотую медаль, а спустя год, при окончании курса, был снова награжден другою такою же медалью. Окончивши курс со степенью кандидата, он был тотчас же определен (в 1833 году) репетитором при профессоре физики, а спустя полгода поручили ему преподавание аналитической механики. С этого времени (5 марта 1834 г.) началась для Н. Н. «действительная государственная служба». Результаты чтений молодого ученого были настолько удовлетворительны, что в июне того же года объявлена ему благодарность от Совета университета, а осенью возложено на него еще и преподавание гидростатики и гидродинамики. Год спустя он был освобожден от чтения упомянутых математических предметов и поручено ему преподавание химии (12 авг. 1835 г.), и вскоре потом его утвердили в степени магистра по физико-математическому отделению. С этих пор Н. Н. является уже навсегда закрепленным химии. При тогдашнем сравнительно необширном

развитии наук и университетских чтений такие крутые переходы от преподавания одного факультетного предмета к преподаванию другого были не редкость; а Н. Н., сделавшись уже и специалистом химии, приобретя в ней знаменитость, не изменил своей прежней науке и всегда с любовью и особенным интересом читал математические сочинения. Насколько владел он математикой, видно из случая, рассказанного академиком Н. И. Кокшаровым в краткой, посвященной памяти покойного, речи, произнесенной в Импер. минералогическом об-ве, в котором Н. Н. состоял почетным членом. «Мне случилось однажды,— сказал академик Кокшаров,— до начала академического заседания разговаривать с покойным академиком Михаилом Васильевичем Остроградским, как вдруг подошел к нам Н. Н. Зинин и, взглянув на мемуар, находившийся в руках нашего знаменитого математика, произнес о нем короткое суждение. Я помню, с каким удивлением обратился тогда ко мне М. В. Остроградский и сказал: „Посмотрите, пожалуйста: несколькими немногими словами он охарактеризовал всю суть одной из самых труднейших задач математики!"».

С преобразованием университета по новому уставу Н. Н. в 1837 г. (1 августа) был определен адъюнктом по кафедре химии и послан за границу на два года для научных занятий по химии. Позже эта заграничная командировка была продолжена еще на год с тем, чтобы молодой ученый посетил, кроме Германии, еще Швейцарию, Францию и Англию и, сверх химии, слушал также лекции по физике и технологии.

То было время, когда благодаря трудам знаменитого Юстуса Либиха процвела гиссенская химическая школа, снискавшая всемирную известность и широко распространившая и за пределы Германии свое благотворное научное влияние. Слава этой школы со всех сторон влекла в нее учеников разных национальностей; сделавшись мастерами под руководством знаменитого мастера, ученики эти в свою очередь делались центрами, около которых группировались молодые научные силы. Бывшие гиссенцы всюду разносили с собою характеризовавший школу дух строго научного исследования, бескорыстной преданности знанию и безграничной любви к истине. Один из младших учеников гиссенской школы, уже давно и так рано утраченный русской химией, Н. Н. Соколов говорил мне когда-то, что известное изречение Либиха: «in Giessen gilt nur Wahrheit» [4] — казалось хвастливым преувеличением издали, но прибывшие в Гиссен скоро убеждались, что оно было лишь точным выражением действительности. Понятно, что слава Гиссена скоро привлекла в него Зинина. Он работал там более года, и оттуда вышли его первые научные исследования над некоторыми бензоиловыми производными, напечатанные в Либиховских «Анналах» [5]. Но, посвятив себя химии, Н. Н. не оставил в стороне и других предметов естествознания; он занимался и ими, работая по анатомии беспозвоночных, занимаясь микроскопией и проч.

Только что приехавши за границу, в Берлин, он слушал химию у Митчерлиха и Розе, но в то же время посещал лекции и практические занятия знаменитых Иоганна Мюллера, Эренберга и Шванна. У двоих первых он даже слушал частные курсы (privatissime).

Близкими товарищами его были русские врачи, и Зинин, не будучи медиком, посещал вместе с ними клиники и настолько интересовался медицинскими сочинениями, что нередко добровольно прочитывал новые интереснейшие из них, прежде чем это успевали сделать сами врачи-специалисты, его товарищи. Впоследствии, находясь в Париже, после пребывания в Гиссене, он также не забывал естествознания во всех его отраслях и по-прежнему интересовался и медициной.

Из Берлина он отправился в Гиссен, где сначала, может быть, и не рассчитывал оставаться долго, потому что обещал одному из товарищей-врачей ехать вместе с ним на юг Франции. Но Зинин вскоре отказался от этого намерения и уведомил своего знакомого, что не может покинуть Гиссена.

Осенью 1840 года Н. Н. возвратился в Россию и, с разрешения министра народного просвещения, остался на несколько месяцев в Петербурге, для того чтобы подвергнуться экзамену на степень доктора естественных наук и защищать представленную им в Петербургский университет диссертацию «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому роду»[6]. Весною 1841 года Н. Н. возвратился, наконец, в Казань и летом был утвержден экстраординарным профессором, но уже не по чистой химии, которую преподавал прежде и которой занимался, а по кафедре технологии. По всей вероятности, упомянутое выше продолжение заграничной командировки на юг для занятий, между прочим, и технологией находилось в связи с теперешним назначением и обусловливалось тем, что в отсутствие Зинина кафедра химии отдана была другому ученому, Карлу Карловичу Клаусу, известному по открытию им рутения и по прекрасным работам над платиновыми металлами вообще.

Хотя и принужденный обменить свой настоящий предмет на другой, менее близкий к сердцу[7], Н. Н. энергично принялся за новые исследования в области органической химии. Случалось не раз и позже, что русские, заявившие себя интересными работами во время пребывания за границей, по возвращении домой расплывались в разных занятиях и оказывались потерянными для науки. Но не таков был полный энергии, глубоко преданный науке Зинин; приблизительно через год после возвращения в Казань им уже напечатана была в «Бюллетене Академии наук» знаменитая работа над превращением нитросоединений в щелочи действием сероводорода.

С 1844 года — год моего * поступления в Казанский университет — начинаются мои личные впечатления и воспоминания о Н. Н. Зинине. В 1-м курсе как математического, так и естественного разряда неорганическую химию читал проф. Клаус, и мне поэтому не пришлось слушать обязательно лекции Н. Н. Зинина, а поступивши в лабораторию, я сначала находился также под непосредственным руководством К. К. Клауса. Открытие рутения было в то время еще свежей новинкой, и К. К. погружен

* Т. е. А. М. Бутлерова. В этом биографическом очерке говорится то от лица одного, то от лица другого из авторов, и для того чтобы отличить сказанное одним от того, что принадлежит перу другого, ⟨текст А. П. Бородина набран курсивом⟩.

FELICISSIMIS AUSPICIIS
IMPERATORIS AUGUSTISSIMI

NICOLAI PRIMI

AUTOCRATORIS OMNIUM ROSSIARUM POTENTISSIMI DOMINI CLEMENTISSIMI
ETC. ETC. ETC.
MINISTRO PUBLICAE INSTRUCTIONIS VIRO ILLUSTRISSIMO EXCELLENTISSIMO

SERGIO UWAROW

CAESAREAE ACADEMIAE SCIENTIARUM PRAESIDE, CONSILIARIO INTIMO ACT. SENATORE, EQUITE PLUR. ORD.
CURATORE PER DIOECESIN PETROPOLITANAM PRINCIPE ILLUSTRISSIMO

MICHAELE DONDUKOW - KORSAKOW

CAESAREAE ACADEMIAE SCIENTIARUM PRAESIDE VICARIO, CONSIL. STAT. ACT. EQUITE PLUR. ORD.
RECTORE MAGNIFICO

PETRO PLETNEW

CONSIL. STAT. ACT. EQUITE [illegible] P. P. O.

CAESAREA UNIVERSITAS PETROPOLITANA

EX AUCTORITATE AMPLISSIMI ORDINIS PHILOSOPHORUM, EX CLASSE EJUSDEM
NATURAE SCRUTANDAE DICATA,
MODERATORE T. II. DECANO

EMILIO LENZ

CONSIL. STAT. EQUITE, PHILOS. DOCTORE, ACADEM. CAESAREAE SCIENTIAR. PETROPOL. MEMBRO ACTUALI, PHYSICES IN UNIVERSITATE PROFESSORE P. O.
VIRUM HUMANISSIMUM ATQUE DOCTISSIMUM

NICOLAUM ZININ

POST EXAMEN RIGOROSUM DISSERTATIONEM PUBLICE DEFENSAM ET EXHIBITA ALIA EGREGIA ERUDITIONIS SPECIMINA

DOCTOREM PHILOSOPHIAE

CUM OMNIBUS AC SINGULIS JURIBUS ET PRIVILEGIIS DIGNITATI HUIC PER ROSSIAM CONCESSIS
IN SOLLEMNI CONSESSU DIE XXXI. JANUARII A. MDCCCXLI
RITE CREAVIT
CREATUMQUE
LITTERIS HIS PUBLICIS
DECLARAVIT ET RENUNTIAVIT

Prorector Universitatis

Ordinis Philosophorum Decanus

Senatui Academico a secretis

Докторский диплом Н. Н. Зинина

был самым прилежным образом в свои работы над платиновыми металлами *. Собственно он задал мне на первый раз приготовление препаратов сурьмы, но во время своих работ я тотчас же стал пользоваться одинаково и руководством К. К. Клауса, и советами Н. Н. Зинина. Сам Н. Н. только что получил в то время азоксибензид и вслед за ним — бензидин. Шестнадцатилетний студент — новичок — я в то время, естественно, увлекался наружной стороной химических явлений и с особенным интересом любовался красивыми красными пластинками азобензола, желтой игольчатой кристаллизацией азоксибензола и блестящими серебристыми чешуйками бензидина. Н. Н. обратил на меня внимание и скоро познакомил меня с ходом своих работ и с различными телами бензойного и нафталинного рядов, с которыми он работал прежде. Мало-помалу я стал работать по преимуществу под руководством Н. Н., который не ограничивался собственными исследованиями, но зачастую интересовался также повторением чужих опытов. Поручая их отчасти ученикам, он бо́льшую часть опыта успевал, однако, всегда вести собственными руками. Так, вместе с ним проделали мы ряд уже довольно многочисленных, известных тогда производных мочевой кислоты, приготовляли производные индиго, занимались продуктами сухой перегонки «драконовой крови», добывали яблочную, галлусовую, муравьиную, слизевую, щавелевую кислоты и проч. При этих разнообразных опытах ученику приходилось волей-неволей знакомиться с различными отделами органической химии, и это знакомство напрашивалось само собою — облекалось, так сказать, в плоть и кровь, потому что вещества, из того или другого отдела, в натуре проходили перед глазами. А неприлежным быть не приходилось, когда работалось вместе и заодно с профессором! Какой живой интерес к делу вселялся таким образом в учащегося, видно из того, что, не довольствуясь опытами в университетской лаборатории, я завел у себя и домашнее приготовление кой-каких

---

* Не могу вспомнить иначе, как с глубокою благодарностью, и об этом старом наставнике своем. Ему было тогда около 50 лет, но он с истинно юношеским жаром предавался своей двойной любви к химии и ботанике. По временам он принимался за свой гербарий и сидел за ним почти безотрывно целые дни в течение нескольких недель. А когда плодом этого сиденья являлась капитальная статья по ботанической географии приволжских стран, то К. К. с таким же рвением переходил к химическим работам, и ему случалось просиживать в лаборатории безвыходно даже летние долгие дни, с утра, не обедая до вечера и закусив калачом в ожидании позднего обеда. Увлекаясь наукой до такой степени, К. К., понятно, не мог относиться к ищущей знаний молодежи иначе, как с самым теплым вниманием.

Самая типическая наружность К. К. представляла много симпатичного. Он был среднего роста, худощавый, с длинными седыми волосами на затылке, с лысой вершиной головы, всегда закинутой немножко назад; цвет его лица был замечательно свеж, яркий румянец не сходил у него со щек; его добрые серо-голубые глаза приветливо смотрели поверх золотых очков, спущенных на конец носа, который Клаус имел привычку как-то характерно морщить на переносье, когда всматривался, например, в кого-нибудь вошедшего. По живости движений он казался совсем молодым человеком, и эта живость, соединенная с громадной рассеянностью, не раз подавала повод к различным приключениям, в которых личность профессора рисовалась всегда в свете, более или менее симпатичном. Как химик К. К. был поклонником Берцелиуса и в этом отношении не вполне сходился с Н. Н. Зининым — учеником и последователем Либиха.

препаратов. С торжеством, бывало, случалось приносить в лабораторию образцы домашнего производства: кофеина, изатина, аллоксантина и проч., нередко навлекая на себя их приготовлением[8] упреки живших в одном доме со мной. На упреки эти трудно было и ⟨не⟩ жаловаться, так как азотистые пары или сероводород, распускаемые по дому, конечно, не ласкали обоняния лиц, не привыкших к лабораторной атмосфере. Так умели наши наставники — и Н. Н. в особенности — возбуждать и поддерживать в учащихся научный интерес.

Так как утром, до обеда, Н. Н. возился и со своими исследованиями, и с учениками, то успевать делать органические анализы в это время он уже не мог. Для них отводились время от времени особые послеобеденные часы. В таких случаях Н. Н. с утра поручал служителю приготовить печи и запас углей, отправлялся отобедать пораньше и часа в три дня уже принимался за сожигание в особом помещении, в так называвшейся «белой» лаборатории *. Современная счастливая химическая молодежь, пользующаяся газом и не испытавшая сожиганий на углях, едва ли может представить себе достаточно ясно всю копотливую тяжесть такой работы, соединенной с постепенным внимательным подкладыванием горящих углей. Без сюртука, с раскрасневшимся лицом и химической книгой или журналом в руках сидел Н. Н. за своей работой, и тут, в послеобеденные часы, наглядно учась приемам анализа, мы пользовались в то же время всласть, на просторе, его живой увлекательной беседой. А она имела значение! Я повторю здесь то, что сказал, между прочим, в заседании Академии наук, в краткой речи, посвященной памяти покойного сочлена: «Одухотворяющее, возбуждающее научный энтузиазм влияние моего покойного учителя оценено всеми, кто имел счастие, подобно мне, начать свое практическое знакомство с наукой под его ближайшим руководством».

Как было уже сказано, Н. Н. на первом курсе не преподавал; его не слушали и натуралисты высших курсов; он читал органическую и аналитическую химии и технологию математикам. Не умею объяснить, почему для чтения технологии избран был математический разряд, между тем как натуралисты ее не слушали. Быть может, Н. Н., сам математик и всегда высоко ставивший математику, при тогдашнем неблестящем положении разряда естественных наук, считал математиков более развитыми и подготовленными слушателями для своих чтений. Как бы то ни было, но нам, натуралистам, для того чтобы слушать Н. Н., приходилось хаживать на лекции чужого разряда[9]. Лекции его пользовались громкой репутацией, и действительно всякий, слышавший его как профессора или как ученого, делающего сообщение о своих исследованиях, знает, каким замечательным лектором был Зинин: его живая, образная речь всегда ярко рисовала в воображении слушателей все им излагаемое; высокий, как бы слегка крикливый тон, чрезвычайно отчетливая дикция, удивительное уменье показать рельефно важные стороны предмета — все это увлекало

* Теперь это главная средняя рабочая комната казанской лаборатории. Работы же в то время производились в лаборатории «черной», сделавшейся потом сначала специально технической лабораторией и, наконец, послужившей, если не ошибаюсь, для сохранения некоторых более грубых и крупных снарядов физического кабинета.

слушателей, постоянно будило и напрягало их внимание. Оно приковывалось и самой наружностью профессора: его фигура среднего роста, широкоплечая и широкогрудая, с одушевленным лицом, живым проницательным взглядом, с черными довольно длинными волосами, зачесанными с высокого лба назад и немного на правую сторону, дышала энергией; он говорил обыкновенно стоя и с начала до конца держал слушателей под обаянием своей речи.

Не одни официальные слушатели и ученики Зинина были его учениками на деле: свою глубокую бескорыстную любовь и преданность всякому знанию он умел вселять во всех имевших случай быть с ним в общении, а общение это было обширно, так как глубокий, живой и оригинальный ум Зинина, соединенный с необыкновенной беспритязательностью и приветливостью в обращении, всюду влек к нему молодежь, преданную науке. Это делало Н. Н. центром, около которого группировались не одни химики, но и те, которые интересовались физиологией, сравнительной анатомией, зоологией и проч. К нему же зачастую шли за советом и врачи. Необыкновенная память, огромная начитанность всегда делали Н. Н. и тут драгоценным руководителем и советником. Покойный профессор М. Я. Киттары — в то время еще молодой человек, только что окончивший курс, — состоял лаборантом по химии, но готовился к получению степени магистра зоологии и работал для диссертации по анатомии осетровых рыб. При этих работах он постоянно обращался к Н. Н. за советами. Вместе с проф. Клаусом Н. Н. руководил его пред тем при химических работах над сероциапистыми соединениями, диссертация о которых доставила Киттары степень кандидата и золотую медаль, а теперь тот же профессор химии умел указать многое и в другой области естествознания. Советы Зинина не оставляли Киттары и после, когда он занимался докторской диссертацией, анатомией фаланги (сольпуги). Мой товарищ и друг, проф. Вагнер — в то время начинающий энтомолог, по преимуществу колеоптеролог [10] — тоже не раз, конечно, слыхал от Н. Н. полезные наставления и по своей части. Но всего важнее и дороже было то, что каждый, интересовавшийся вопросами знания, после разговора с Зининым уходил, так сказать, наэлектризованным, преданным своему делу более чем когда-либо.

В лаборатории Н. Н. держал себя с руководимыми им практикантами совсем по-товарищески. К тем из них, к которым был особенно расположен, он зачастую обращался с патриархальной бесцеремонностью, на „ты“; но это обращение никто не считал унизительным, в нем слышалось не начальническое пренебрежение, а родственная теплота. И теплота искренних отношений действительно, несомненно, связывала профессора с учениками. Иногда и доставалось молодежи от Н. Н., когда она того заслуживала,— доставалось подчас не на одних словах — полушутливая брань сопровождалась колотушкой. Никто этим не обижался, вполне позволялось тем же самым отвечать и профессору, но охотников на такие ответы бывало мало, потому что попытавшемуся обыкновенно приходилось раскаиваться. Одаренный замечательной мускульной силой, Н. Н. в таких случаях сжимал противника, как в тисках, и ему

доставалось препорядочно. Все это сопровождалось смехом обеих сторон и присутствующих.

Не в одном университете, но и в городе, в среде казанского общества, Н. Н. Зинин пользовался расположением и уважением. Он являлся одним из немногих даровитых и имеющих за собой действительные научные заслуги чисто русских ученых. Немецкий элемент был тогда еще весьма силен в ученых сословиях России, а в публике едва ли умели серьезно отличить химию от аптекарского дела, лабораторию — от аптеки и, привыкши видеть немцев аптекарями, тем больше обращали внимание на выдающегося химика из русских. Н. Н. был, впрочем, равнодушен к взгляду ненаучной публики, так же как оставался он во всю жизнь равнодушным ко всяким внешним отличиям. Прежде всего и выше всего стояла для него наука; она была для него целью, а не средством снискивать выгоды, награды или репутацию вне ее области. Кстати сказать, что и тогда, и после почти никогда не приходилось видеть его ни в мундирной парадной форме, ни даже просто в орденах, которых у него было немало *. Эта бескорыстная и высокая любовь к науке была врожденным даром Зинина и, конечно, развилась и укрепилась в нем еще более под животворным влиянием гиссенской научной атмосферы. Любовь эту нельзя не ценить, во всяком случае, высоко. Одна наука без посторонних атрибутов и ныне не особенно далеко выдвигает у нас людей; впереди вопроса о знаниях стоят вопросы о происхождении, связях, воспитании в привилегированном заведении и т. п. И ныне мы далеки от того, чтобы ученая степень, ученое звание всегда давали человеку право на известную авторитетность, на уважение, на поручение ему общественного дела, соответствующего его специальности. В те времена мы, конечно, были в этом отношении еще далее от Западной Европы, и в глазах большинства ненаучной, но высокопоставленной по рождению провинциальной публики ученый и профессор стояли не особенно далеко от учителя любой школы или домашнего наставника, составляющего волей-неволей допущенную „пятую спицу в колеснице“ у домашнего очага. Тем больше надо было истинной преданности знанию и таланта, чтобы избрать в жизни строго научный путь, не освещенный внешним блеском, а избрав его, возвыситься настолько, чтобы быть уважаемым даже и теми, которые едва ли умели уважать самую науку.

Что касается домашней жизни Н. Н. в эту эпоху, то могу сказать только, что около 1845 года, т. е. 30 лет с небольшим, он вступил в первый брак с пожилою вдовой, имевшею взрослых уже сыновей. Она была старше самого Зинина. Сколько я понимаю, это был, всего скорее, союз дружбы и удобства: вдова приобретала опору в муже, а Н. Н. — хозяйку, благодаря домашним заботам которой он тем полнее и покойнее мог предаваться своим научным занятиям. Семейная жизнь Н. Н. на этот раз не дала ему детей и не была продолжительна: он овдовел спустя год или два.

---

* Из высших он имел следующие ордена: св. Станислава 1-й ст., св. Анны 1-й ст., св. Владимира 2-й ст. и Белого Орла.

В конце сороковых годов, уже оставив Казань, Н. Н. женился во второй раз. От этого второго брака произошли два сына и две дочери. Умирая, Н. Н. оставил всех их взрослыми и дочерей — замужними. Заботы этих детей окружали Н. Н. в его последней болезни, облегчая ему часы страданий; в лице младшего сына, уже окончившего с полным успехом экзамен на степень магистра математики, Н. Н. имел утешение видеть перед концом жизни достойного наследника не одного своего имени, но и любви к одной из своих любимых наук.

С 1845 года Н. Н. состоял в Казанском университете ординарным профессором технологии, а в 1847 г. получил приглашение перейти на службу в С.-Петербург профессором химии в Медико-хирургическую академию. Решившись на этот переход, он, понятно, не мог уже вследствие сборов и приготовлений посвящать по-прежнему лаборатории и практикантам большую часть своего времени. Это отвлечение от прежних непрерывных научных занятий, вероятно, было причиной того, что Зинин не примкнул тогда же к учению Лорана и Жерара, которое все с большей и большей основательностью заявляло в то время свое право на первенство. В начале сороковых годов Н. Н. предпочитал, сколько я помню, гмелиновское эквивалентное обозначение как наиболее свободное от гипотез [11]. Вообще осторожный и строгий в выборе теоретических взглядов, он, понятно, не вдруг мог признать основательность нововведений, предложенных знаменитыми французскими химиками; я не помню, однако же, чтобы Зинин когда-либо относился к ним отрицательно; но принять нововведения он решился лишь позже, водворившись на новом месте, в Петербурге, и возвратившись с прежним рвением к своим любимым занятиям. Тут, очевидно, имел он возможность и время оценить по достоинству дело великих французов. Увидев Н. Н. чрез шесть лет в Петербурге, я нашел его уже пламенным единомышленником Лорана и Жерара, идущим еще дальше по намеченному ими пути [12].

Здесь не могу не вспомнить снова с глубокой благодарностью одушевляющее, электризующее влияние Н. Н. на молодых химиков. По оставлении им Казани я продолжал работать в лаборатории под руководством К. К. Клауса, остававшегося постоянно вполне верным взглядам и формулам Берцелиуса. Понятно, что Клаус с самого начала не мог отнестись, и не относился, дружелюбно к нововведениям Жерара и Лорана, не рекомендовал знакомиться с ними, и они, таким образом, оставались для меня совершенно чуждыми. В 1849 г. я окончил курс, а в 1851 г. приобрел степень магистра [13] и был назначен адъюнкт-профессором, но по своему научному развитию оставался все-таки не больше как хорошим учеником, владеющим недурно фактами, но совершенно еще лишенным научной самостоятельности и критического отношения к предмету. А между тем уже в начале 1852 г. и Клаус оставил Казань для Дерпта, и на меня легло полностью преподавание химии в Казани. В конце 1853 и начале 1854 годов я отпущен был в Москву для экзамена и защиты диссертации на степень доктора. Понятно, что я не преминул отправиться из Москвы в Петербург и повидаться там со своим незабвенным учителем, Н. Н. Зининым. И здесь он был центром, около которого группировалась

научная молодежь; из тогдашних молодых химиков — Н. Н. Бекетов *, Л. Н. Шишков, А. Н. Энгельгардт и др. Если не ошибаюсь, то именно последних нашел я у Н. Н., когда явился к нему в его маленькую лабораторию в Медико-хирургической академии. Непродолжительных бесед с Н. Н. в это мое пребывание в Петербурге было достаточно, чтобы время это стало эпохой в моем научном развитии: Н. Н. указал мне на значение учения Лорана и Жерара, на только что появившиеся Méthode de chimie первого[15] и начало Traité de chimie organique второго; он добавил к этому указания на значение различного характера водорода в органических соединениях[16] и советовал руководиться в преподавании системой Жерара. Я последовал этим советам, и они двинули меня настолько по научному пути, что пребывание за границей в 1857—58 году могло уже вполне довершить мое превращение из ученика в ученого.

Из Казани Н. Н. перешел в Петербург в начале 1848 г. в Имп. мед‹ико›-хир‹ургическую› академию, где и оставался на службе сначала в звании ординарного профессора (с 1848 по 1859 г.) и академика (с 1856 г.), потом заслуженного профессора (с 1859 по 1864 г.) и, наконец, еще в звании «директора химических работ» (с 1864 по 1874 г.). Помимо профессорской деятельности, он нес при Академии многие другие обязанности: 12 лет сряду (с 1852 по 1864) он исполнял обязанности ученого секретаря; 2 года (1869 и 1870) был членом и 2 года (1871 и 1872) председателем академического суда; два раза (в 1864 и 1866) временно управлял Академиею.

Но не одной Академии он посвящал свой труд, знание, время и опытность. Он был в то же время деятелем многих других учреждений: с 1848 г.— членом Мануфактурного совета Министерства финансов; с 1855 г.— действительным, а с 1869 г.— непременным членом Военно-медицинского ученого комитета; с 1856 г.— совещательным членом Медицинского совета Министерства внутренних дел; с 1855 г.— адъюнктом, с 1858 г.— экстраординарным, а с 1865 г.— ординарным академиком императорской Академии наук.— Избранный президентом Русского химического общества при самом его основании (1868 г.), он потом был избран вторично и состоял в этом звании десять лет. Кроме того, он участвовал в трудах самых разнообразных временных комиссий и комитетов; как, например, «по постройке Исаакиевского собора» (1853 г.); «по пересмотру военно-медицинских каталогов» (1856 г.); «по приготовлению дорогих лекарств в форме пастилок по способу доктора Бреннера» (1857 г.); «по составлению новой военной фармакопеи» (1858 г.) и т. д.

* Н. Н. Бекетов, нынешний профессор химии Харьковского университета, был непродолжительное время учеником Н. Н. Зинина в Казанском университете, куда Бекетов перешел (вместе со старшим братом, нынешним профессором ботаники и ректором С.-Петербургского университета) на один из высших курсов из Петерб‹ургского› унив-та[14]. Как практикантов казанской лаборатории, работавших при мне у Н. Н., назову еще: А. И. Якобия, нынешнего профессора гигиены в Харьков‹ском› унив-те, а тогда, в Казани, студента математического разряда, по которому он и окончил курс со степенью кандидата; А. П. Безобразова, ныне член Совета Министерства финансов, тогда также студента математики, и Н. А. Толмачева, в то время студента-медика, ныне профессора в Казанском унив-те.

Эта многосторонняя деятельность на месте прерывалась только изредка кратковременными командировками с ученою целью. Так, по Высочайшему повелению, он был командирован на Кавказ для исследования минеральных вод и в Крым для исследования грязей (1852); за границу — для ближайшего ознакомления с устройством новых лабораторий ввиду учреждения новой академической лаборатории (1860); сопровождал его высочество герцога Николая Максимилиановича Лейхтенбергского, своего высокого ученика, во время ученого путешествия его по Уралу (1866); ездил на Парижскую выставку в качестве члена жюри (1867).

Заваленный постоянно массою дела, самого разнообразного — лабораторного, ученого, учебного, канцелярского, обложенный книгами, журналами, протоколами, отчетами и пр., Н. Н. благодаря необыкновенной живости, энергии и редкому умению пользоваться временем успевал управляться со всем этим. Сильный духом и телом, вечно бодрый и веселый, он умел делить свое время между аудиторией, кабинетом, канцелярией, бесчисленными заседаниями, комитетами и комиссиями, переходя непрерывно от одного дела к другому; отдых заключался для него собственно только в перемене рода занятий. При массе обязательного дела он находил всегда время читать и следить, не говоря уже о своей специальности, за движением самых разнородных отраслей знаний, текущей литературы, общественной жизни и т. д. и, сверх того, успевал уделять еще время всякому, кто в нем нуждался. А кто только в нем не нуждался? Благодаря обширным сведениям и феноменальной памяти он был живою ходячею справочною энциклопедиею по всевозможным отраслям знания. К нему обращались за справками о новых открытиях в области химии, физики, технологии, фармации, физиологии, сравнительной анатомии, минералогии и пр.; за указаниями литературных источников по разным научным вопросам вообще; за разъяснением недоразумений и противоречий в ученой литературе; за темами для диссертаций и ученых работ; за практическими советами, как обойти затруднение при добывании того или другого продукта или при обращении с каким-либо новым прибором; наконец, даже за указанием, как инъецировать какого-нибудь рака, ящерицу или черепаху, и т. д. К нему шли за оценкой достоинства только что вышедшей книги, когда не имели еще времени прочесть ее, зная наверно, что Н. Н. уже успел просмотреть ее основательно. К нему же шли и за справкой о какой-нибудь статье закона, предписании, циркуляре, приказе министра, которых никто из присяжных законников не знал, не помнил, не понимал или не умел разъяснить. Наконец, к нему шли за советом и по житейским вопросам, когда нужно было выручить бедняка-студента или врача, которых заедает нужда или над которыми стряслась какая-нибудь беда,— словом, когда нужна помощь человеку, нравственная или материальная.

В высшей степени добрый, гуманный, доступный для всех и каждого, всегда готовый помочь и словом, и делом, Н. Н. никогда никому не отказывал. Его теплое участие к людям, желание и умение помочь каждому, принести возможную пользу, его крайняя простота в обращении, приветливость, радушие скоро сделали его имя одним из самых популярных в Мед⟨ико⟩-хир⟨ургической⟩ академии. Он удивительно умел внушать доверие,

любовь и уважение. Но если личные качества создавали ему горячих поклонников и преданных друзей, то личные же качества делали ему немало и врагов — как человеку и деятелю. Страстная и горячая натура его не выносила ни в чем пошлости, тщеславия, невежества, бездарности, не терпела ничего рутинного, мелкого ни в науке, ни в жизни. Проницательный ум его сразу угадывал эти элементы, как бы ни были они искусно замаскированы и каким бы авторитетом ни прикрывались. Остроумный до едкости, он метко и беспощадно клеймил их всюду, где бы ни встретил. Он умел иногда одним словом рассеять густой туман ложной учености и разоблачить во всей наготе бездарность и невежество, которые под ним скрывались. Оскорбленные самолюбия, развенчанные боги и жрецы их, разумеется, никогда не могли простить ему этого и мстили при каждом удобном случае.

Горячий патриот, глубоко и разумно любивший Россию, понимавший и принимавший к сердцу ее интересы, Н. Н., по своему положению, прежде всего ревностно отстаивал автономию русской науки и умственного развития русского человека. Сталкиваясь в своей деятельности с административными и общественными элементами, личные симпатии или интересы которых шли вразрез с его направлением, он волею-неволею должен был вступать в борьбу за дорогие для него принципы. Победивший или побежденный, со щитом или на щите, он все-таки наживал себе непримиримых врагов. Он был им тем ненавистнее, что принадлежал к бойцам недюжинным. Щедро одаренный природными качествами — живым, светлым умом, находчивостью, быстрым соображением, страстностью и энергией, во всеоружии знания, опытности и блестящей диалектики — он представлял всегда опасного противника.

Это хорошо понимали и... мстили ему и за это.

Враги его не всегда были разборчивы на средства, и клевета не щадила светлой личности Зинина. Чуждый всякой мстительности, незлобивый и добродушный, как большая часть сильных русских людей, Н. Н. относился к этому довольно равнодушно и ограничивался большею частью смехом, шуткой или меткою остротою.

Войдя в состав профессоров Медицинской академии, Н. Н. перенес сюда те же живые и высокие начала строгой науки, прогресса и самодеятельности, которых проводником был в Казани. Слово его с кафедры не только было верною передачею современного состояния, но и трибуною нового направления в науке. Во всех сферах своей академической деятельности он неуклонно проводил идею, что медицина как наука представляет только приложение естествознания к вопросу о сохранении и восстановлении здоровья. Естественные науки, по его мнению, должны играть при медицинском образовании роль первостепенных, основных предметов, а не дополнительных или вспомогательных. Медик должен усвоить себе не столько отрывочные факты прикладного естествоведения, сколько общий строй науки, способ мышления, приемы и методы исследования. Преподавание естественных наук на медицинском курсе должно быть основательное и возможно полное, не ограниченное тесною рамкою одних прикладных сведений. Он проводил такую мысль, что для основательного усвоения и верной оценки того, что́ сделано в науке другими, для ясного понимания,

каким путем идет развитие науки, разработка и приращение научного материала, необходимо хоть несколько самому поработать самостоятельно и специально в какой-нибудь отрасли знания. Вопреки установившемуся мнению, что основою для медицины должна быть анатомия человека, Н. Н. утверждал, что первенство в этом отношении должно быть отдано физике и химии. Анатомия дает понятие только о строении организма, физика же и химия дают ключ к разъяснению всех тех сложных, до бесконечности разнообразных физиологических и патологических процессов, которые в нем совершаются[17]. *Исходя из этой точки зрения, Н. Н. не стеснялся медицинским характером учреждения и читал свои блестящие курсы так же серьезно, полно и подробно, как бы он это делал на физико-математическом факультете университета. Он не скупился на идеи, бросал их направо и налево, и не раз развивал на лекциях многое такое, о чем несколько лет спустя приходилось слышать как о новом открытии или новой мысли в науке.*

Занимая первоначально (в 1848 г.) кафедру «химии и физики», он уступил преподавание физики адъюнкт-профессору Измайлову, а сам читал химию неорганическую и органическую.

Обстановка кафедры химии была в те времена самая печальная. На химию ассигновалось в год рублей 30, с правом требовать еще столько же в течение года. Прибавим, что это были времена, когда в Петербурге нельзя было найти в продаже пробирного цилиндра, когда приходилось самому делать каучуковые смычки и т. д. Лаборатория Академии представляла две грязные, мрачные комнаты со сводами, каменным полом, несколькими столами и пустыми шкафами. За неимением тяговых шкафов, перегонки, выпаривание и пр. зачастую приходилось делать на дворе, даже зимою. Об организованных практических занятиях не могло быть и речи. Но и при этих условиях у Н. Н. находились всегда охотники работать. Человек пять-шесть всегда работало, частью на собственные средства, частью на личные средства Н. Н. Так продолжалось до начала шестидесятых годов.— Я еще студентом застал в этой лаборатории, у покойного Н. Н., другого Николая Николаевича, живого — Бекетова, который тогда занимался еще в качестве начинающего ученого, магистранта, и за неимением посуды работал в битых черепочках и самодельных приборах. Тут же застал я в числе работающих В. Ф. Петрушевского[18]. *Несмотря на свою неприглядность, лаборатория тогда была сборным пунктом молодых ученых, исправно навещавших радушного хозяина лаборатории. В числе постоянных посетителей можно было встретить и Л. Н. Шишкова, и А. Н. Энгельгардта, и Е. В. Пеликана, который, увлекаясь серьезно химиею, посещал даже все курсы Н. Н. Это была пора фенилимезатина (Энгельгардта), изоциануровой кислоты (Шишкова) и первых попыток применения современных химических учений к токсикологии (Пеликана). В ту пору еще начинающие ученые — гости спешили поделиться результатами своих первых работ, посоветоваться с опытным авторитетным хозяином о своих идеях, планах, намерениях и пр. Лаборатория превращалась в миниатюрный химический клуб, в импровизированное заседание химического общества, где жизнь молодой русской химии кипела ключом, где велись горячие споры, где хозяин, увлекаясь сам*

и увлекая своих гостей, громко, высоким тенором, с жаром развивал новые идеи и за неимением мела и доски писал пальцем на пыльном столе уравнения тех реакций, которым впоследствии было отведено почетное место в химической литературе. Это была пора синтеза горчичного масла, «пропилениловых» соединений самого хозяина лаборатории и патриархальных дружеских отношений между учителем и учениками. Мне живо вспоминается, как бывало Н. Н. приносил в лабораторию иодистый «пропиленил» и... десяток яблоков, купленных им мимоходом на Самсониевском мосту и тщательно завязанных в платочек: дружеское угощение студенту за помощь в работе — «чтобы не скучно было». Мне живо помнятся его веселые, чисто товарищеские и большею частью всегда поучительные беседы со студентами; дружеские побранки и даже колотушки, когда кто-нибудь зазевается во время работы, напортит что-нибудь или скажет какую-нибудь глупость.— Верный преданиям казанского студенчества своего времени, он любил помериться своей, действительно громадной, физической силой — схватиться с каким-нибудь дюжим студентом или доктором и побороться с ним.

Сам Н. Н. работал обыкновенно в своей домашней лаборатории. Это была крохотная комнатка при его частной квартире на Петербургской стороне. Уставленная разнокалиберными простыми столиками, она была загромождена сверху донизу. Чего только тут не было? Все углы, пол, столы, окна завалены были, по обыкновению, книгами, журналами, образцами товаров, минералами, бутылями, кирпичами, битыми оконными стеклами, канцелярскими бумагами и пр. Все столы были уставлены сплошь примитивной химической посудой всякого рода, с обрывочками цедильной бумаги под нею,— на таких обрывочках покойный имел обыкновение записывать карандашом свои заметки и результаты опытов. Тут же стояли разные самодельные приборы, составленные из всевозможных трубочек, шнурочков, пробочек, аптекарских баночек и коробочек, импровизированные штативы и как контраст необходимые предметы научной роскоши: эртлинговские весы, микроскоп Шика, спиртовая печь Гесса для органического анализа, эолипил [19], заменявший собою паяльный стол. Тут же были банки с мелкими животными в спирту, восковые ванночки, инструменты для препарирования — свидетели, что в Н. Н. не остыла еще страсть к сравнительной анатомии, которой он по временам отдавал свои досуги и мимоходом учил своих учеников. Роль тягового шкафа исполняла обыкновенная голландская печь, и, нужно сказать правду, исполняла плохо.

Казалось, на столах не было места, куда приткнуть маленькую пробирку; тем не менее, по воле хозяина, всегда отыскивалось место еще для новых подобных приборов и банок.

Ничья рука не имела права нарушать порядка в этом беспорядке. И в такой-то архаической обстановке покойный делал те изящные и поразительно точные исследования, которые открыли ему с почетом двери в европейские академии и поставили его имя наряду с крупнейшими именами западных химиков!

В это святилище науки допускались, впрочем, ученики, когда им нужно было делать сжигания, точные определения и т. д. Прийти к Н. Н. делать

анализ — значило по-приятельски пообедать с ним, напиться чаю и, кроме драгоценных указаний касательно анализа, вынести мимоходом кучу сведений по химии, физике, зоологии, сравнительной анатомии, математике и т. д.— сведений, которых порой нельзя было почерпнуть ни в одном из учебников.

Н. Н. вполне сознавал неудовлетворительность обстановки химии в М⟨едико⟩-х⟨ирургической⟩ Академии, скорбел об этом и постоянно хлопотал об устройстве лаборатории, отвечающей потребностям времени и значению учреждения. Благодаря его усилиям, энергии, настойчивости и благоприятным условиям ему удалось осуществить заветное желание. Это было в конце пятидесятых и начале шестидесятых годов — в счастливую эпоху обновления Академии и тех крупных реформ, в которых Н. Н. принимал самое горячее участие. Лично он продолжал работать в своей домашней лаборатории до тех пор, пока не построена была новая лаборатория при Академии наук, куда он и переселился в 1867 году.

Кроме химии, Н. Н., за выходом профессора Эйхвальда, читал с 1853 по 1859 год минералогию и геологию. С 1862 г. он предоставил мне чтение органической химии, а с 1864 г.— за выслугою лет — передал мне свою кафедру; сам же, по особому высочайшему разрешению, остался при Академии в новом звании «директора химических работ» до окончательного выхода из нее в 1874 году. В этом периоде времени он преподавал аналитическую химию и руководил во вновь устроенной лаборатории практическими занятиями студентов и прикомандированных к Академии врачей. Кроме того, по просьбе своих учеников он прочел в высшей степени интересный и живой курс истории химии, который был тем драгоценнее, что последние крупные реформы в науке были пережиты им лично и хорошо, во всех подробностях, ему известны по личным воспоминаниям и связям с ее деятелями.

Глубоко зная цену науке, широко понимая важность ее для общественного развития, чуждый предрассудков, Н. Н. с большим сочувствием приветствовал пробуждавшееся стремление русской женщины к высшему образованию. Он никогда не отказывал и ей в доступе к занятиям химиею, поскольку позволяли условия учреждения; а после основания при Академии особых женских врачебных курсов он читал (в 1873—1874 гг.) их слушательницам физику. И здесь,— сея семена добра, правды и знания,— он быстро приобрел то безграничное уважение и любовь, которыми давно пользовался среди своих учеников.

Что касается домашней, интимной жизни Н. Н., то особенно памятны мне его „понедельники", в которые собиралось к нему на дом небольшое, но интересное по составу общество, крупные представители интеллигенции и науки и т. д. В маленьком кабинете радушного хозяина происходили самые оживленные беседы по всевозможным текущим вопросам науки и жизни. В этих беседах во всем блеске проявлялись интеллектуальные силы покойного: обширные знания, начитанность, изумительная память, светлый оригинальный ум, страстная горячая речь, полная остроумия и своеобразного юмора.

Живо вспоминается мне и самый кабинет, крайне оригинальный по сво-

ей обстановке. Здесь, как и в „домашней лаборатории", с виду царил беспорядок, чистый хаос. В скромно — или, вернее, бедно — меблированной комнатке груды журналов, книг, бумаг, приборов и пр. навалены были как попало, на столах, окнах, в шкафах, под шкафами, на стульях, под стульями, под диваном и пр. Не знавший склада жизни покойного мог подумать, что Н. Н. только что переехал на квартиру и не успел еще разобраться. На деле оно, пожалуй, так и было. Переехав когда-то на квартиру, Н. Н., действительно, сначала не успел, за недосугом, разобраться, но благодаря своей прекрасной памяти скоро ориентировался в этой неурядице и отлично помнил, где что лежит. Убрать все в другом порядке — значило бы, кроме потери времени, дать себе труд запоминать еще новую систему уборки. И вот кабинет оставался в подобном виде неизменно. Не раз случалось мне видеть такие сцены: завязывается спор, положим, с каким-нибудь филологом; Н. Н., довольно сильный и в филологии, наизусть процитирует спорное место; помня отлично, под каким стулом спрятан цитируемый писатель, он прямо направляется туда; не роясь, вытаскивает из общей груды пыльную книгу, раскроет, прочтет и, доказав, что он был прав, отправляет писателя на прежнее место.

Живо помнятся мне также прогулки с ним на даче, в каникулярное время. Это были настоящие учебные экскурсии. Опытный и страстный натуралист, Н. Н. умел под каждым листиком, камешком, на каждом дереве или травке найти интересный предмет для наблюдения и бесед.

Говоря об интимных сторонах жизни Н. Н., нельзя не вспомнить о простоте его привычек вообще. В особенности из его стола было изгнано все искусственное, острое, возбуждающее. Кофе он почти не пил, напитки, содержащие алкоголь, отвергались совершенно, допускался только чай. В кушаньях Н. Н. строго — быть может даже чересчур строго — сообразовался с своими химико-гигиеническими взглядами и был, можно сказать, на всегдашней диете, особенно в последние 10—15 лет своей жизни. Эта осторожность казалась излишней в человеке столь крепкого по наружности строения; в ней, быть может, и было преувеличение, но необходимо иметь в виду, что Н. Н., несмотря на свою крепкую мускулатуру и широкую грудь, не мог называться здоровым; не проходило зимы, чтобы он не прихварывал более или менее серьезно, причем головные боли и брюшные расстройства играли обыкновенно видную роль. В молодости у него было кровохарканье; сердце под старость тоже не было в порядке, а наиболее серьезное, сведшее его в могилу, страдание крылось в почке и отражалось в разных общих болезненных припадках и в местных повторенных воспалениях брюшины. Все это обнаружилось с полной ясностью уже по смерти, но строгость Н. Н. в диете была, по-видимому, отражением этого неудовлетворительного состояния организма.— Особенную вражду питал Н. Н. к табаку, и вражда эта началась, говорят, еще в ранней молодости: он никогда не курил, как никогда не пил вина, и еще гимназистом подшучивал над своими курящими товарищами. Так, однажды, он нарочно угостил одного из знакомых учеников самым крепким простым табаком, прикрыв его в трубке слоем более хорошего сорта, и когда накурившийся знакомый по-

чувствовал сильную дурноту, то Зинин пояснил, что урок этот должен послужить ему в пользу. Папиросы еще переносились Н. Н. в обществе и отчасти в лаборатории как неизбежное зло, но сигары он считал настоящим бичом, и если ему случалось попадать на время по необходимости в их дым, то он чувствовал себя потом совсем расстроенным вследствие нарушения правильности сердцебиения; бывали примеры, что дело доходило с ним до обморока. Во всеоружии знаний химических, физиологических и медицинских, с прибавкою своего пламенного красноречия, Н. Н. являлся неизменно непримиримым врагом курения и охотно говорил против него целые речи. Большинству близких знакомых Зинина, конечно, приходилось слышать эти антитабачные проповеди; но действительное значение и пользу их оценит вполне только тот, кто, подобно пишущему эти строки, продолжительными и повторенными опытами узнал вполне на себе тот вред, который может причинить табак *.

Расставшись совсем с М‹едико›-х‹ирургической› академией, Н. Н. делил свое время между работами в лаборатории Академии наук и заседаниями Академии и комитетов, в которых состоял членом. Этому промежутку времени, когда он получил возможность уделять опять более досуга химическим работам, принадлежит его последнее исследование, крупнейшая из его работ последнего периода, относящаяся к «амаровой» кислоте и ее гомологам. Еще в течение лета 1878 года Н. Н. продолжал свои лабораторные занятия, осенью же обнаружились у него болезненные припадки довольно загадочного свойства. Их можно было принять сначала за ревматические страдания; но вскоре к болям в конечностях присоединилось расстройство сосудодвигательных нервов: вены сжались, стали малонаполненными кровью, питание вообще было нарушено; больной ходил с трудом. Такое состояние с небольшим постепенным улучшением продолжалось до весны, когда, наконец, Н. Н. решился отправиться в окрестности, на лучший воздух, из Петербурга, в котором прожил совершенно безвыездно последние 12—15 лет. Лето, проведенное на даче, принесло больному значительную пользу; к началу октября он чувствовал себя довольно сносно: болей не было, кровообращение и питание были в удовлетворительном состоянии и только ноги служили не вполне по-прежнему. В этом состоянии Н. Н. возвратился в Петербург, и здесь вдруг, в октябре, быстро обнаружился у него род новых, до сих пор небывалых, припадков: аппетит заменился отвращением от всякой пищи, появились боли в животе, частая тошнота и рвота. Это состояние продолжалось около двух месяцев, и больной истощился до крайности.

* Я курил около 30 лет, но потом, начавши страдать неправильностями сердцебиения, причинявшими одышку и чрезвычайно неприятные ощущения, скоро убедился, что главной причиной был здесь табак. Каждый раз, когда я бросал табак, припадки сердцебиения становились несравненно легче и начинались снова, когда я начинал курить. Организм мой стал, наконец, относиться к табаку так чутко, что нельзя было переносить даже и выкуривания 2—3 папирос в день; полпапиросы, выкуренной мной, было достаточно, чтобы тотчас причинить сердцебиение. Говорю здесь об этом вследствие глубокого убеждения, что многие, подобно мне, избегали бы серьезных страданий сердца, если бы не курили.

А. Бутлеров

Во все время болезни Н. Н. был окружен попечениями лучших врачей, своих старых товарищей и учеников; долго они затруднялись в определении страдания, и наконец проф. С. П. Боткиным был установлен диагноз болезни как подвижность почки и ее опухоль. На этом диагнозе, впрочем, не настаивалось и допускалась также возможность опухоли в поджелудочной железе. Состояние больного представлялось, во всяком случае, крайне серьезным, и близкая опасность казалась явною. Неожиданно, в конце декабря, наступил быстрый поворот к улучшению: тошнота и рвота прекратились, возродился понемногу аппетит и питание восстановилось; силы и вес тела стали прибывать, худоба в лице почти исчезла. Казалось, можно было рассчитывать на исцеление; еще 4 февраля больной сам, по обыкновению, разливал утренний чай, сидя за столом; но вдруг 5 февраля, с утра, прежние припадки возобновились внезапно с еще большей силой и в сутки с небольшим положили конец всем страданиям; под влиянием сильных болей слабые мускулы ожирелого сердца прекратили свою деятельность.— Н. Н. Зинин скончался около полудня 6 февраля, в среду. Посмертное исследование показало, что в правой почке находилась мешетчатая опухоль (киста) в кулак величиною и почка обладала подвижностью, которая позволяла ей, повертываясь, закручивать мочеточник и этим замыкать выход моче. Отсюда — раздражение соседних частей, в особенности брюшины, воспаление которой имело частию место и в этот последний раз.

Спустя три дня многочисленная толпа товарищей, учеников и почитателей покойного собралась на похороны, на руках донесла его тело до могилы и напутствовала его теплыми искренними речами.

Обозревая всю массу почтенных ученых трудов нашего знаменитого покойного химика, видим, что выдающееся место занимают между ними работы, относящиеся к бензойным соединениям, и в особенности к производным бензоина. Этим телом, можно сказать, он начал свое учено-литературное поприще и им же закончил его: в первых строках своей первой статьи, помещенной в Либиховских Анналах в 1839 году, он сообщил о найденном им новом удобном способе превращения горькоминдального масла в бензоин, а самая последняя заметка, представленная в Академию наук менее чем за два месяца до смерти (читана 4 декабря 1879 г.) и напечатанная в Бюллетене Академии, посвящена распадению бензоина при перегонке и нескольким фактам, относящимся к превращению некоторых производных бензоина.

Около года спустя после появления первой статьи помещена была Зининым в тех же Анналах (1840 г.) и вторая статья о бензойных соединениях. Первая работа посвящена открытой Либихом бензиловой кислоте, которую Зинин изучил ближе, а вторая — собственно бензоину, бензилу, его соединению с синеродоводородом[20] и т. п. Работы эти сделаны были Зининым в лаборатории Либиха, которому он и выразил в конце этой статьи свою благодарность. Обеим упомянутым статьям по изяществу открытых превращений, определенности сообщенных результатов должно быть отведено почетное место между химическими исследованиями того времени.

Возвратившись в Россию, Зинин изложил свои упомянутые выше результаты на русском языке в докторской диссертации «О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому роду», которая была им представлена и защищена в Петербургском университете. Изложению новооткрытых фактов предпосылается тут подробное обсуждение превращений, вызываемых теми ферментами, которые ныне отличаются названием неорганизованных. В частности, говорится в особенности об образовании горькоминдального масла распадением амигдалина и образовании летучего горчичного масла превращением миронокислого калия. Тут, так сказать, является на сцену и другое вещество, горчичное масло, к которому позже возвратился Н. Н., открывший соединения горчичного масла с аминами и нашедший способ искусственного образования горчичного масла совершенно независимо от Бертело и Де Люка, сделавших немного позже то же самое. После обсуждения действий ферментов автор диссертации переходит к вопросу о том, какой радикал должен быть принят в бензойных соединениях, критикует бензоловую теорию Митчерлиха и отдает преимущество взгляду Либиха и Вёлера, принимающему бензоил; а затем уже следует изложение фактов, добытых собственными исследованиями автора.

В течение семи лет, проведенных Н. Н. в Казани, он работал неустанно, и плодами этих работ были три статьи, из которых первая появилась уже в 1842 г. и принесла ученому свету первое известие о знаменитой реакции превращения нитросоединений в амидопроизводные[21], реакции, занявшей впоследствии — занимающей и поныне — столь важное место и в научных лабораториях, и в индустрии анилиновых красок. Огромное техническое значение этого открытия, сделанного в интересах чистой науки, служит лучшим ответом на слышащийся нередко в публике вопрос о том, какую пользу может принести то или другое научное исследование, не имеющее в данную минуту никакого утилитарного значения. Зинин приступил к своему исследованию, задавшись обширной мыслью — изучить вообще действие сероводорода на органические вещества; на первых же шагах он встретил интереснейший случай этого действия — на нитропроизводные углеводородов — и остановился на нем. В своей первой статье Зинин описал «нафталидам» (нафталидин, нафтиламин) и «бензидам», который Фрицше тотчас же признал за анилин. Эта статья и последовавшие за нею, как и все почти работы Н. Н., помещались в Бюллетене Академии наук и перепечатывались вполне или в извлечении иностранными специальными журналами. Так, все три казанские работы помещены вполне в журнале Эрдманна[22] за 1842, 1844 и 1845 годы. Во второй работе сообщается о получении «семинафталидама» (нафтилендиамина) и «семибензидама» (фенилендиамина), а в третьей — о «бензаминовой» (амидобензойной) кислоте. Из этого видно, как ввиду общего обширного значения своей реакции Н. Н. тотчас же расширил ее приложение, перейдя к двунитрованным телам и к нитрованной кислоте вместо нитрованных углеводородов. Но на этом попытки более широкого приложения реакции не остановились, в круг исследования привлечены были и бескислородные азотистые тела: из «азобензида» (азобензола) получен восстановлением

бензидин. Я помню, как для той же реакции приготовлялись продукты действия азотной кислоты на вещества совсем другого разряда: обрабатывался крахмал для получения из него «ксилоидина». Сколько мне известно, работать над восстановлением этого вещества помешал Зинину предстоявший переход в Петербург, а после он, к сожалению, не возвратился к этому предмету. Если бы опыт над ксилоидином был сделан, то, вероятно, тогда же с большей ясностью и определенностью было бы установлено Зининым различие между производными азотнокислыми и настоящими нитротелами.

Явления, представлявшиеся нашему ученому попутно, не проходили незамеченными. Он обратил внимание на ход образования азобензида и пришел к открытию «азоксибензида». Работая над нафталиновыми производными, он приготовил и описал две сульфокислоты, полученные из однохлоронафталина и двухлоронафталина (тогдашних «хлоронафталяза» и «хлоронафталеза»).

Переход на службу в Петербург, устройство на новом месте, новые обязанности, второй брак — все это несколько задержало ученую лабораторную деятельность Зинина, и его следующая работа появилась уже в 1852 году. Это статья о соединениях аминов с горчичным маслом (замещенные тиокарбамиды), образование которого из мироновокислого калия занимало Н. Н. уже прежде. Но и прежний ряд работ был в то же время пополнен новыми фактами; в той же статье сообщены: восстановление азобензола сернистой кислотой, получение бензидина из азоксибензола и приготовление «семинафталидама» в чистом, неокрашенном состоянии.

В 1854 году появилась работа Зинина над «сочетанными мочевинами». Это было время, когда Н. Н., усвоив взгляды Лорана и Жерара, предан был их развитию. Вопрос о различных состояниях водорода в органических соединениях стоял на видном месте, и ему посвящается начало статьи. Тут говорится о различии водорода «металептического» (ныне — «соединенного непосредственно с углеродом»), «сочетательного» (впоследствии — «типического», т. е. водного, аммиакального и т. п.) и «основного» (металлического, кислотного), причем упоминается, что обстоятельное изложение этого предмета сделано Н. Н. Бекетовым в его диссертации. Потом описаны «бензуреид» и «ацетуреид» (бензол- и ацетилмочевина) и также соответствующие производные с бутирилом и валерилом в составе.

В том же 1854 ⟨1855⟩ году Зинин сообщил об искусственном образовании летучего масла горчицы[23], а в 1855 — о некоторых телах пропиленилового ряда (аллилового). Под руками исследователя находились тут уксусно- и бензойноаллиловый эфир, ртутное соединение, а также и аллиловый спирт. Последний остался не исследованным ближе, потому что был получен и изучен вслед за тем Гофманом и Кагуром. Цель исследования Зинина была показать аналогию «пропиленила» с этилом и т. п. Из частных бесед с Н. Н. известно, что он делал некоторые опыты и над иодистым винилом, но не получил с ним двойных разложений.

Преследуя далее идею сочетаний, Зинин получил и описал в 1857 году «ацетилбензоин» и «бензоилбензоин», причем указал на отсутствие «сочетательного» водорода в бензиле. После этой работы мы встречаем в течение некоторого времени более мелкие труды, составляющие до некоторой степени, так сказать, воспоминания прошлого. В 1858 году, в статье о некоторых производных нафталидина, Зинин сообщил об окснафталиде и формонафталиде, поправив при этом просмотр, сделанный Дельбо, и указав на полную аналогию превращения нагреванием щавелевокислого нафталидина со щавелевокислым анилином, исследованным в этом отношении Жераром еще в 1845 году. Превращение щавелевокислого нафталидина при нагревании произведено было еще в Казани, на моих глазах — я помню кристаллизацию формонафталида,— но не было сделано анализов. Другая статья, о некоторых производных азоксибензида, напечатанная в 1860 году и также имеющая отношение к прежним опытам, говорит о двух изомерных нитропроизводных азоксибензола и об интересном восстановлении сернистым аммонием одного из них (легкорастворимого «изонитро-») с простой потерею кислорода нитрогруппы, без замещения его водородом, т. е., по-видимому, в азопроизводное [24]. Нитрование азоксибензола, помнится мне, было также сделано Н. Н. еще в Казани.

С этого времени все работы Н. Н. уже относятся к производным масла горьких миндалей и бензоина, в особенности к последним. Не без значения в этом направлении было, по-видимому, то обилие материала, которым здесь он мог располагать: по просьбе Академии наук в ее химическую лабораторию начали присылать из таможен все то горькоминдальное масло, которое подлежит конфискации и уничтожению вследствие ложного заявления о нем при ввозе. Быть может, приходится даже пожалеть об этом обстоятельстве, установившем слишком определенно направление работ Зинина, которого талант, несомненно, принес бы крупные плоды и в других областях химии, если бы он посвятил им свое время. Но зато его работы идут теперь одна за другою, появляясь почти ежегодно. В 1860 ⟨1861⟩ г. публикована была Зининым заметка о бензиле, где указано его восстановление в бензоин цинком с соляной кислотой, превращение в хлоробензил обменом атома кислорода на два атома хлора, обратный переход хлоробензила в бензил под окисляющим влиянием азотной кислоты и, наконец, интересное распадение хлоробензила под влиянием едкого кали с образованием бензойного альдегида и бензойнокислой соли.

В 1861 году реакция, давшая Зинину возможность перейти от бензила к бензоину, оказывается обобщенной им: в предварительной заметке о введении водорода в органические соединения он сообщает первые результаты восстановления масла горьких миндалей и бензоина выделяющимся водородом. Предварительная заметка вызвана была тем, что Кольбе сообщил о предпринятых им подобных же опытах восстановления. Спустя несколько, в 1862 году, Зинин уже опубликовал свою статью о гидробензоине, продукте действия водорода на горькоминдальное масло, и в ней описал получение гидробензоина и превращение его в бензоин. Вслед за тем, в том же году, появилась и статья

о раскисленном бензоине, в которой сообщено о приготовлении дезоксибензоина и о получении из него присоединением двух атомов брома производного, соответствующего хлоробензилу как по составу, так и по реакциям. В 1863 ⟨1864⟩ году описан им нитробензил, получаемый как из дезоксибензоина, так из самого бензоина. Особенно интересен здесь переход от этого нитробензила к азобензойной кислоте, образующейся, по-видимому, рядом с оксибензойной кислотой и являвшейся тогда еще совершенно новым представителем азосоединений кислотного характера. В 1864 ⟨1865⟩ году, в заметке о действии соляной кислоты на азобензид, показано, что и хлороводород может являться восстановителем, производя в данном случае бензидин. Вскоре действие соляной кислоты под давлением испытано было Зининым и на бензоин. Первое известие об этом сообщено в заключении наблюдений над бензоином, появившихся в 1866 году и посвященных собственно разъяснению реакции между бензоином и едким кали, когда она происходит в отсутствие кислорода воздуха и ведет в таком случае, как оказалось, к образованию не одной бензиловой кислоты, но вместе еще гидробензоина и проч. Спустя несколько месяцев появилась еще в том же году ⟨1867⟩ и подробная работа над некоторыми производными бензоина, в которой описывается действие соляной кислоты на бензоин в запаянных трубках, причем получается, между прочим, новый продукт с усложненной частицей — «лепиден» (являющийся по своему составу как бы пинаконом бензоина, потерявшим три частицы воды). Лепидену с его превращениями Н. Н. посвятил потом немало времени и трудов. В статье, о которой идет речь, он описал переход окислением к оксилепидену и возврат этого последнего в лепиден, а также бибромолепиден.

В 1867 году, находясь в Париже, он представил тамошней Академии и напечатал в Comptes rendus статью «О некоторых фактах, относящихся к веществам стилбенового ряда». В ней он показал переход хлоробензила в бензил при нагревании в запаянных трубках с водою или со спиртом; превращение того же вещества в квадрихлоробензил, т. е. замещение в нем и последнего атома кислорода двумя атомами хлора посредством сильного нагревания с пятихлористым фосфором; превращение квадрихлоробензила в толан простою потерею хлора без замещения под влиянием амальгамы натрия и, наконец, получение из дезоксибензоина (переходя через продукт действия на него трехлористого фосфора) стилбена, посредством амальгамы натрия, и толана — посредством едкого кали.

В 1868 г. Зинин, в короткой заметке о хлоробензиле сообщил о легком его переходе в дезоксибензоин при восстановлении, а в статье «Об одном продукте действия соляной кислоты на горькоминдальное масло, содержащее синильную кислоту» описал особое тело, представляющее сочетание остатков формобензоилового (фенилгликолового) амида и бензойного альдегида (вероятно, замещение в первом теле двух атомов водорода — аммиакального или аммиакального и водного — двуатомным углеводородным остатком второго тела), распадающееся с водою при высокой температуре сообразно такому представлению.

В 1870 ⟨1871⟩ году Зинин сообщил первые результаты трудной работы над действием едкого кали на дезоксибензоин при доступе воздуха[25]. Действие это оказалось ведущим к образованию нового тела значительной сложности «бензамарона», способного распадаться под влиянием кипящего алкогольного щелока едкого кали на дезоксибензоин и новую кислоту — «амаровую». Сложные формулы упомянутого вещества на этот раз еще не были найдены с достоверностью, и вещества эти сделались позже предметом новой замечательной работы.

В 1871 году напечатаны были в Журнале Русского химического общества *наблюдения над некоторыми производными лепидена* (не помещенные в Бюллетене Академии)[26]. Тут указывается получение посредством окисления *двуоксилепидена* — название, оправдываемое, впрочем, как замечает сам Зинин, только составом, но не превращением, так как двуоксилепиден не допускает раскисления в лепиден, которое легко совершается для оксилепидена. Зато двуоксилепиден представил под влиянием едкого кали интересную реакцию распадения на бензойную кислоту и дезоксибензоин — реакцию, напомнившую содержание бензамарона. В том же 1871 г. напечатана статейка *о действии цинка на квадрихлоробензил и некоторые другие охлоренные и обромленные вещества*. Интересна здесь сама реакция, состоящая в простом отнятии галоида, совершающаяся без всякого пособия кислоты или щелочи и дающая возможность переходить к телам с меньшим количеством водорода.

С 1872 по 1876 год идет ряд работ Зинина над лепиденом и производными. Чрезвычайно точно установленные и определенно описанные факты, сообщенные в них, не поддаются приурочению к обычным господствующим химическим воззрениям и потому остаются в стороне до поры до времени. В статье *об оксилепидене* (в 1872 ⟨1873⟩ г.) Зинин указывает превращение этого тела в изомеры посредством нагревания — переход одного из полученных изомеров в соль особой кислоты посредством присоединения элементов едкого кали и также переход лепидена при сухой перегонке в изомерный «изолепиден». Далее, тут же описано получение действием пятихлористого фосфора охлоренных оксилепидена и лепидена. Затем две обширные статьи *о некоторых производных лепидена* (напечатанные в 1875 ⟨1876⟩ году) посвящены разным случаям переходов от одного изомерного видоизменения к другому как для самих оксилепиденов, так и для бихлороксилепиденов, а также содержанию этих различных веществ при окислении и восстановлении. Между прочим, окислением одного из видоизменений оксилепидена получился двуоксилепиден, отличный от описанного ранее, не поддающийся действию едкого кали. Сюда же примыкает статья *об изолепидене* (1876 ⟨1877⟩ г.), в которой указана способность этого тела присоединять два и четыре атома водорода, а при окислении — переходить в оксиизолепиден, который при дальнейшем окислении дает преимущественно бензофенон.

Заинтересованный странными отношениями лепиденных веществ, Н. Н. Зинин остановился на них, быть может, с большею подробностью и дольше, чем они в настоящее время заслуживали бы. Это понятно: обык-

новенно бывает так, что исследователь не может отнестись с полной объективностью к тем явлениям, которые занимают его в данную минуту; они возбуждают в нем особенный интерес именно в силу того, что стоят к нему близко, живо подстрекая его любопытство, хотя бы в сущности и не были особенно крупными. Так было, кажется, в действительности с исследованием превращений некоторых лепиденных производных; но через несколько месяцев наш ученый уже выступил опять со статьей «Об амаровой кислоте и ее гомологах», вполне способной нераздельно приковать к себе внимание. Эта работа служит ясным доказательством, что исследователь сохранил полную свежесть сил и таланта; стройный ход опытов, определенность вытекающих из них заключений ярко свидетельствуют о том, что еще многого можно было бы ожидать от Н. Н. впереди, если бы ему суждено было продолжать труды свои. Необычайная точность данных, всегда отличавшая работы Зинина, и преимущественно его работы последних лет, особенно выделяется в исследовании, о котором идет речь: все превращения прослежены количественно и между теорией и данными опыта царствует редкое согласие[27]. На деле строго приложено здесь то правило, которое Зинин провозглашал и следовать которому советовал всем химикам: изучать все реакции количественно, строго наблюдая и описывая обстоятельства опыта, так как только при соблюдении этого условия результаты приобретают действительно решающее значение.

В статье об амаровой кислоте и проч. Зинин установляет сначала истинный состав кислоты, а потом указывает ее интересное распадение на бензойную и «пирамаровую» кислоты, основывая при этом уравнение, выражающее реакцию, на количественном определении всех продуктов, в том числе и водорода. Состав пирамаровой кислоты приводит его к заключению, что в ней находится этильная группа, и это предположение доказано исследователем посредством образования гомологичного изобутильного производного. Вместе с тем изучение образования бензамарона и его распадения от щелочи (образование амаровых кислот) — то и другое в присутствии разных спиртов — показывает, что радикал предельного спирта входит в состав вещества при этой последней реакции, а не во время образования бензамарона. Так как радикал этот сохраняется и в пирамаровых кислотах, содержащих только два атома кислорода, то обнаруживается тот чрезвычайно интересный, необычный факт, что замещению спиртовым радикалом подвергается в этом случае водород углеводородной группы, металептический.

Если не считать маленькую заметку о бензоине, о которой упоминалось выше, то исследование амаровых кислот является последним трудом нашего незабвенного учителя, и труд этот достойно завершает цикл его научных работ. Оглядываясь на всю массу их, приходится повторить уже сказанное выше: «Его труды впервые заставили иностранцев отвести почетное место „русской химии“, а она в лице его лишилась того, кому по преимуществу обязана своим вступлением в самостоятельную жизнь».

Научные труды Зинина снискали глубокое уважение не в одной России; его имя, неизгладимо вписанное в летописи человеческого развития,

занимает видное место в списках членов различных ученых учреждений. Кроме учреждений русских (Казанского университета, Минералогического общества и проч.), его считали своим Французская Академия наук, где он уже с давних пор был членом-корреспондентом, берлинское Немецкое и Лондонское химические общества, в которых он состоял почетным членом.

Уважение к заслугам и теплое чувство по отношению к самой личности покойного выражено одним из заслуженнейших германских химиков А. В. Гофманом, в краткой речи, произнесенной им 25 февраля/8 марта в заседании Берлинского химического общества. С особенным удовольствием приводим здесь эту речь вполне:

«Сегодня,— сказал Гофман,— я должен сообщить собранию о кончине одного из славных старейших химиков — личности, которая имела значительное и продолжительное влияние на развитие органической химии. Из письма Бутлерова на имя представителей Общества узнали мы о смерти Николая Зинина в Петербурге.

Вы, конечно, не ожидаете, чтобы я сегодня же очертил пред вами труды всей жизни покойного, но все мы рассчитываем с уверенностью на то, что одному из наших русских собратов — одному из многочисленных друзей и учеников Зинина — мы будем обязаны изображением жизни и обширной деятельности их знаменитого соотечественника. Сегодня я позволю себе напомнить только об одном открытии Зинина, составившем эпоху,— о превращении нитротел в амидовые соединения.

Зинин был учеником Либиха: он учился в Гиссене в конце тридцатых и в начале сороковых годов, и там впервые встретился я с русским собратом по науке. Зинин был тогда уже профессором в Казани и в этом качестве принадлежал к кружку избранных, которые стояли ближе к учителю и с которыми мы, младшие, не были в постоянном общении. Тем не менее я сохранил живое воспоминание о беспритязательной скромности Зинина и об одушевлении, с которым он стремился к науке. Он был занят в гиссенской лаборатории опытами над соединениями бензойного ряда, и в особенности над производными горькоминдального масла; тогдашние исследования Зинина составили первые его труды, вошедшие в научную литературу. Вскоре Зинин возвратился в отечество, и несколько лет мы ничего не слыхали о нашем сотоварище по лаборатории. Тут вдруг Бюллетень Петербургской Академии наук живо напомнил нам имя Зинина: появилась его статья, сделавшаяся знаменитою, «Описание некоторых новых органических оснований, полученных действием сероводорода на соединения углеводородов с азотноватой кислотой». Щелочи, описанные Зининым под именем бензидама и нафталидама, суть те вещества, которые играют ныне столь важную роль под именем анилина и нафтиламина.

Тогда, конечно, нельзя было видеть, какая огромная будущность предстояла изящному способу превращения, описанному в упомянутой статье. Никто не мог предугадать, как часто и с каким успехом этот важный процесс будет прилагаться к изучению бесконечных превращений органиче-

ских веществ; никому и на ум не приходило, что новый способ амидирования сделается со временем основой могущественной отрасли промышленности — отрасли, которая, в свою очередь, неожиданно оказала столь плодотворное воздействие на науку. Все мы, однако, и тогда уже чувствовали, что дело шло о реакции необычайно обширного значения. А когда применение зининской реакции в толуольном ряду, приведшее впервые к получению нынешнего пара-толуидина, показало нам убедительно и наглядно, с какой легкостью можно управлять процессом и какие богатые выходы он дает, то никто уже не сомневался в том, что наш бывший соученик сделал такое открытие, какие выпадают на долю лишь немногих счастливцев.

Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии!» [28]

Н. Н. скончался на 68-м году от рождения. У нас, в России, примеры долговечности даровитых выдающихся деятелей встречаются не часто, и многие готовы считать такой возраст уже старческим. Но тот, кто видел, как свеж и бодр духом оставался до конца Н. Н., даже и во время своей последней болезни, тот не может не сознать, что русская наука потеряла его слишком рано. И особенно резко выказывается эта рановременность, если сравнить лета Зинина с летами западноевропейских ученых: в Германии еще живут и действуют восьмидесятилетний знаменитый Вёлер, семидесятилетний Лёвих во Франции, в заседаниях Парижской Академии постоянно можно видеть присутствующим патриарха химиков девяносточетырехлетнего Шеврёля, которого первые ученые труды появились за пять лет до рождения Зинина; уже сравнительно молодым является перед Шеврёлем знаменитый восьмидесятилетний Дюма, и только на третьем месте по возрасту становятся сверстники Зинина: Пелиго, Кагур и др. Да, слишком рано для науки, слишком рано для России потеряли мы Зинина! Пусть же навсегда, постоянно разрастаясь, сохранится между русскими учеными тот дух бескорыстной и глубокой любви к знанию, который был его характерной чертою.

Теплое, благодарное, неизгладимое воспоминание сохранят о Зинине не только ученики его, но и все, имевшие случай узнать его ближе и оценить вполне; имя же Зинина будут всегда глубоко чтить те, которым дороги и близки к сердцу успехи и величие науки в России.

НАУЧНОЕ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТ Н. Н. ЗИНИНА ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ *

А. Е. ПОРАЙ-КОШИЦ

[Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 2, с. 94—108]

Часто приходится слышать, что русская наука прошлых и начала нынешнего столетия, насчитывавшая среди своих представителей много талантливых и даже гениальных деятелей, была оторвана от промышленности. С известными ограничениями это, конечно, верно, поскольку речь идет о русской химической промышленности, которая, как известно, была весьма слабо развита в дореволюционное время. Но если рассматривать этот вопрос шире, то ясно, что благодаря своей тесной связи с мировой наукой, постоянно получавшей импульсы от развивавшейся за границей химической промышленности, работа наших предшественников не могла не испытывать на себе влияния запросов зарубежной техники, а главное, не могла не оказать существенного влияния на развитие этой техники в мировом масштабе.

Правда, не получая от отечественной промышленности злободневных запросов, русские химики посвящали свои работы преимущественно общим проблемам теоретического характера и мало заботились о практическом приложении результатов своих исследований. Однако от этого влияние их на мировую промышленность, по крайней мере в лице наиболее выдающихся представителей их, оказалось не меньшим, а во многих случаях, пожалуй, даже большим: охватывая своими исследованиями широкие области химии, стремясь к разрешению общих вопросов ее, наши ученые не раз открывали мировой химической промышленности совершенно новые области приложения науки.

Без преувеличения можно сказать, что русские исследователи являются основоположниками таких отраслей одной только органической химической промышленности, как «тяжелый органический синтез» соединений алифатического ряда, синтетический каучук, пиролиз и ароматизация нефти, синтез поверхностно-активных веществ и т. д. Очень многие открытия русских химиков дореволюционного времени были использованы иностранной промышленностью, по преимуществу германской, а позднее американской, и только теперь, за 25 лет советской эры, мы начинаем и в нашем отечестве пожинать плоды работы наших химических предков,

* Доклад, сделанный акад. А. Е. Порай-Кошицем 6 декабря 1942 г. в г. Казани на объединенном заседании Химического отделения Академии наук СССР, Ученого совета Казанского государственного университета им. В. И. Ульянова-Ленина, Ученого совета Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова и Казанского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, посвященном 100-летию со времени синтеза Н. Н. Зининым анилина [1].

продолжая их великое дело уже в тесном общении с быстро растущей советской химической промышленностью.

Одним из русских открытий, оказавших наибольшее влияние на развитие органической химии и органической химической промышленности, было превращение ароматических нитросоединений в ряд продуктов восстановления, в конечном счете, в первичные амины, выполненное сто лет тому назад основателем всей русской школы органиков-синтетиков, профессором Казанского университета, впоследствии академиком, Николаем Николаевичем Зининым.

Это было на заре органической химии, когда еще не существовало даже классической теории строения органических соединений, когда только начинали систематически изучать взаимодействие сравнительно немногих доступных индивидуальных представителей их с простейшими реагентами.

Свое сообщение, появившееся в 1842 г. в «Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Pétersbourg», Н. Н. Зинин и начинает с того, что интересно было изучить действие сероводорода на органические соединения. В качестве объекта исследования он взял нитросоединения, техническое применение которых, так сказать, стучалось в дверь, в первую очередь α-нитронафталин («нитронафталазу», по тогдашней терминологии). После пропускания в спиртовый раствор его тока сероводорода, с последующим отделением от выпавшей в осадок серы и отгонкой растворителя, Зинин получил смолообразный затвердевающий остаток нового продукта, очищенного им затем перегонкой и кристаллизацией.

Исследование свойств этого вещества показало, что оно является «бескислородным органическим основанием», амином, которому Н. Н. Зинин дал название: «нафталидам».

Н. Н. Зинин точно установил его состав, приготовил и изучил соли его с минеральными и щавелевой кислотами, тоже анализированные им очень точно, и начал изучение хлорирования и окисления его. В настоящее время мы знаем это вещество под именем α-нафтиламина.

Заметив, что нитронафталин легче растворяется в спирте с прибавкой аммиака, Н. Н. Зинин тотчас усовершенствовал первоначальный прием работы, пропуская сероводород уже не просто в спиртовый, а в предварительно насыщенный аммиаком раствор нитронафталина.

Таким образом появился классический способ восстановления нитросоединений сернистым аммонием — зининский способ.

Естественно, стремясь к обобщению открытой им реакции, Н. Н. Зинин сейчас же перешел к простейшему и еще более доступному ароматическому соединению — нитробензолу и получил из него жидкое бесцветное основание, названное им «бензидамом» и изученное им так же подробно, как нафталидам.

Описание свойств этого соединения, данное Зининым, было так точно и ясно, что, прочтя его статью, акад. Ю. Ф. Фрицше в Петербурге тотчас узнал в нем **анилин**, за два года перед тем полученный им из антраниловой кислоты, в свою очередь выделенной из продуктов щелочного плавления индиго.

Об этом тождестве бензидама с анилином Фрицше сообщил в своей заметке [2] в тех же «Известиях Академии наук» за 1842 г.

В следующем году известный немецкий исследователь А. В. Гофман отождествил далее бензидам и анилин с «кристаллином», полученным Унфердорбеном в 1826 г. при сухой перегонке индиго, и «цианолом», выделенным Ф. Ф. Рунге в 1834 г. из каменноугольной смолы [3]. Как мы знаем, за этим веществом в химии и технике в конце концов осталось данное ему Фрицше название «анилин», хотя ближе всего к его рациональному названию (фениламин) было бы зининское — «бензидам», дающее указание и на аминный характер его, и на принадлежность его к бензольному ряду [4].

Из сказанного видно, что анилин как химический индивидуум был известен и до открытия Н. Н. Зинина. Но и «цианол» Рунге, и «кристаллин» Унфердорбена, и фрицшевский анилин были продуктами, весьма малодоступными даже для широкой исследовательской работы, не говоря уже о технике, так как получались они либо из дорогого привозного из Индии натурального красителя — индиго, и притом с очень малыми выходами, либо — с совсем уже ничтожным выходом и очень кропотной процедурой — из каменноугольной смолы.

Для того чтобы анилин мог найти себе техническое применение, нужен был другой путь его получения, из более дешевого сырья. Этот путь был намечен работами Фарадея, открывшего в 1825 г. бензол в продуктах сухой перегонки каменного угля (в светильном газе) [5], Митчерлиха, превратившего в 1834 г. бензол в нитробензол, и Н. Н. Зинина, давшего способ восстановления последнего в анилин. Когда в сороковых годах XIX столетия развилось производство нитробензола для парфюмерии («мирбановое масло»), технически доступное сырье для анилина оказалось налицо.

В свою очередь, сернистый аммоний, примененный Н. Н. Зининым в качестве восстановителя, был достаточно дешевым для техники. Только спирт следовало заменить водой, что и было сделано впоследствии, правда, не для нитробензола, для которого Бешаном был предложен еще более дешевый способ восстановления железом, а для некоторых других нитросоединений.

Таким образом, Н. Н. Зининым в 1842 г. были получены впервые синтетически два простейших представителя первичных аминов бензольного и нафталинового рядов и дан общий способ восстановления нитросоединений в амины, и до сих пор, через 100 лет, являющийся часто наилучшим для лабораторного эксперимента, а во многих случаях применяющийся и в производстве. Что касается последнего, то, кроме замены спирта водою при очень сильном размешивании, в зининский способ было внесено для некоторых нитросоединений и другое изменение — применение совсем уже дешевой соли сероводорода — сернистого натрия. В таком варианте зининский метод широко применяется в настоящее время в технике, например для получения аминов антрахинонового ряда и др. Особенно важным оказался способ Зинина для так называемого ступенчатого восстановления, т. е. в тех случаях, когда требуется провести восстановление

одной нитрогруппы в ди- или полинитросоединениях (получение мета-нитроанилина, нитротолуидинов, хлорнитроанилинов и т. п.). Очень удобен он и тогда, когда исходное нитро- (а также нитрозо-) соединение растворимо в водных щелочах (например, нитро- и нитрозофенолы, нитросульфо- и карбоновые кислоты и т. д.). Интересно отметить, что иностранная техника, работавшая из опасения осернения продуктов с разбавленными растворами сернистого натрия, отказалась от их применения для большинства нерастворимых в воде нитросоединений бензольного и нафталинового рядов. Но советские (и одновременно польские) анилинокрасочники в последнее время вернулись к рекомендованным Зининым концентрированным растворам солей сероводорода (в частности, сернистого натрия) и применяют их без всякого осернения продукта для получения, например, анизидинов, фенетидинов, хлоранилинов и т. п. из соответствующих нитросоединений (Д. З. Завельский, И. А. Фоменко. Ленфилиал НИОПиК — Рубежанский завод).

Идя по пути дальнейшего обобщения своей реакции, Н. Н. Зинин в 1844 г. впервые получил мета-фенилендиамин из мета-динитробензола, а в 1845 г. мета-аминобензойную кислоту из мета-нитробензойной восстановлением уже в водном растворе.

Раз признав открытую им реакцию реакцией восстановления, Н. Н. Зинин стремится расширить свое исследование применением других восстановителей и в том же 1845 г. действием спиртовой щелочи на нитробензол получает азоксибензол, а из него дальнейшим восстановлением гидразобензол, который действием кислот перегруппировывает в бензидин [6].

Переселение в Петербург прерывает работы Н. Н. Зинина над ступенчатым восстановлением нитросоединений, и к этим реакциям он возвращается лишь через 19 лет, сделав очень интересное открытие, что восстановителем для азобензола может служить и хлористый водород, если действовать насыщенным на холоду водным раствором его в запаянных трубках при 110—115°. Этот способ получения бензидина [7] промышленного значения, конечно, иметь не может вследствие неизбежной коррозии металлической аппаратуры дымящей соляной кислотой при высокой температуре, да и сравнительно малой доступности азобензола, но теоретически очень интересен. Не менее интересен и другой способ, открытый Зининым: взаимодействие азоксибензола (или азобензола) в спиртовом растворе с сернистой кислотой, ведущее к почти моментальному образованию сернокислого бензидина [8].

По почину Н. Н. Зинина, в шестидесятых годах прошлого столетия русскими учеными были испробованы и другие восстановители нитросоединений; между прочим, П. П. Алексеевым впервые для этой цели применена цинковая пыль, ставшая теперь весьма употребительным техническим восстановителем, в частности при получении бензидина.

Следует отметить, что, несмотря на давнишнее существование производства бензидина за границей и многочисленные работы, посвященные этой реакции, по поводу механизма ее до самых последних лет существовали различные мнения и рецептура ее на разных заводах была разнооб-

разной. Лишь работами советских ученых (В. А. Измаильского и В. О. Лукашевича) достигнуто полное освещение этого процесса (безупречное доказательство образования гидразобензола непосредственно из азоксибензола, минуя азобензол, как констатировано было и Н. Н. Зининым, образование азобензола лишь в результате побочных реакций, в частности обратного окисления гидразобензола, и т. д.) и разработан вполне точный, научно обоснованный рецепт его.

Научное и техническое значение работ Н. Н. Зинина не ограничивается открытием реакции восстановления нитросоединений и синтезом нескольких технически важных представителей ароматических аминов и других продуктов. Влияние работ Н. Н. Зинина на мировую науку и технику гораздо шире и глубже. Можно сказать, что работы эти в значительной степени определили собою то главное направление, по которому пошло в XIX столетии развитие органического синтеза.

Как видно из вышеизложенного, после открытия Зинина анилин сделался вполне доступным продуктом, готовым для промышленного производства и только ждущим технического применения. Оно пришло лишь через 14 лет. В 1856 г. было сделано два важнейших наблюдения — одно в России, другое в Англии. В Дерптском университете, в лаборатории проф. К. Шмидта магистр химии Я. Натансон (впоследствии профессор Варшавского университета)[9] обнаружил, что при взаимодействии двухлористого этилена с анилином при 200° образуется ярко-красная жидкость. Это было не что иное, как один из известнейших искусственных органических красителей — фуксин. Почти в то же время 19-летний английский химик В. Перкин в лаборатории А. В. Гофмана, в совершенно ложной надежде подойти к синтезу хинина, подверг анилин (технический, содержащий толуидины) окислению хромпиком и получил фиолетовое вещество, способное окрашивать волокнистые материалы,— мовеин.

Судьба этих открытий была совершенно различной: вследствие полного отсутствия в тогдашней России промышленной базы для развития фабрикации красителей, открытие Натансона прошло незамеченным, и фуксин был синтезирован заново два года спустя А. В. Гофманом, а через три года внедрен в технику во Франции Вергеном. Наоборот, В. Перкин, одаренный необыкновенной наблюдательностью и практическим умом, тотчас использовал представлявшиеся ему тогдашней английской промышленностью и открытием Зинина возможности и претворил свое лабораторное наблюдение в технический процесс, положив тем самым начало производству искусственных органических красителей.

Исключительно быстрый расцвет этого производства в тогдашних индустриальных странах объясняется не только наличностью технических предпосылок для него (дешевого зининского анилина и простого способа фабрикации), но и большим спросом на продукцию его со стороны капиталистической текстильной промышленности, крайне нуждавшейся в дешевых, ярких и удобно, просто применяемых красителях. Это — один из наглядных примеров зависимости судьбы научных открытий от уровня развития производительных сил.

Первые искусственные красители по своему исходному материалу получили название «анилиновых красок», а новая отрасль промышленности — «анилинокрасочной». Это последнее название сохранилось за ней и до сих пор, и совершенно правильно: хотя сам анилин как непосредственное сырье для красителей и не играет в настоящее время той роли, какая принадлежала ему в первые годы, но на смену ему пришла целая фаланга разных производных его, полученных при бурном расцвете научно-исследовательской работы, вызванном открытием Перкина. Естественное стремление к выяснению строения первых анилиновых красителей, синтезу новых и исследованию механизма реакций, ведущих к ним, определило направление этой работы на многие годы.

Является общепризнанным, что развитие органической химии как науки проходило в Западной Европе, особенно в Германии, во второй половине прошлого и в начале нынешнего столетия под сильнейшим влиянием анилинокрасочной промышленности, стимулировавшей научное творчество и, в свою очередь, обильно питавшейся плодами его.

Мало того, при дальнейшем исследовании оказалось, что многие промежуточные продукты для синтеза красителей, а иногда и сами красители являются ценными медикаментами или взрывчатыми веществами, или сенсибилизаторами в фотографии, или фотореагентами, или ускорителями вулканизации и т. п. Германские и швейцарские красочные заводы открыли специальные отделения для фабрикации всех этих продуктов и основали специальные лаборатории для разработки вопросов фармацевтической химии, фотохимии и т. д., привлекая к ней, кроме того, и виднейших ученых.

Таким образом, из недр анилинокрасочной промышленности вышли многие новые отрасли промышленного органического синтеза, стимулировавшие, в свою очередь, и новые области научного творчества, а следовательно, и развитие теоретической химии [10].

Сам анилин был превращен при этой работе в разнообразнейшие производные, имеющие первостепенное значение для многих отраслей науки и техники (схема 1)...[10]

«Нафталидам» Зинина (α-нафтиламин) имеет менее разветвленное родословное дерево, изображенное на схеме 2. Главная область применения как его самого, так и его производных — синтез азокрасителей...

Изучение свойств этих соединений и закономерностей, управляющих их превращениями, дало в свое время богатый материал для разработки классической теории строения органических соединений и продолжает служить могучим орудием при создании новых, более глубоких представлений о тонкой структуре органических молекул. Без этих исследований, вытекших из открытий Н. Н. Зинина, мы не имели бы современной стройной системы химии ароматических и гетероциклических соединений, и возможно, что все развитие органической химии направилось бы по какому-нибудь другому руслу.

Однако бо́льшую часть столетия, протекшего со времени этих открытий Н. Н. Зинина, они разделяли участь большинства работ русских химиков дореволюционного периода. Если для научной работы они использовались учеными всего мира, в том числе и нашими, то, как видно из преды-

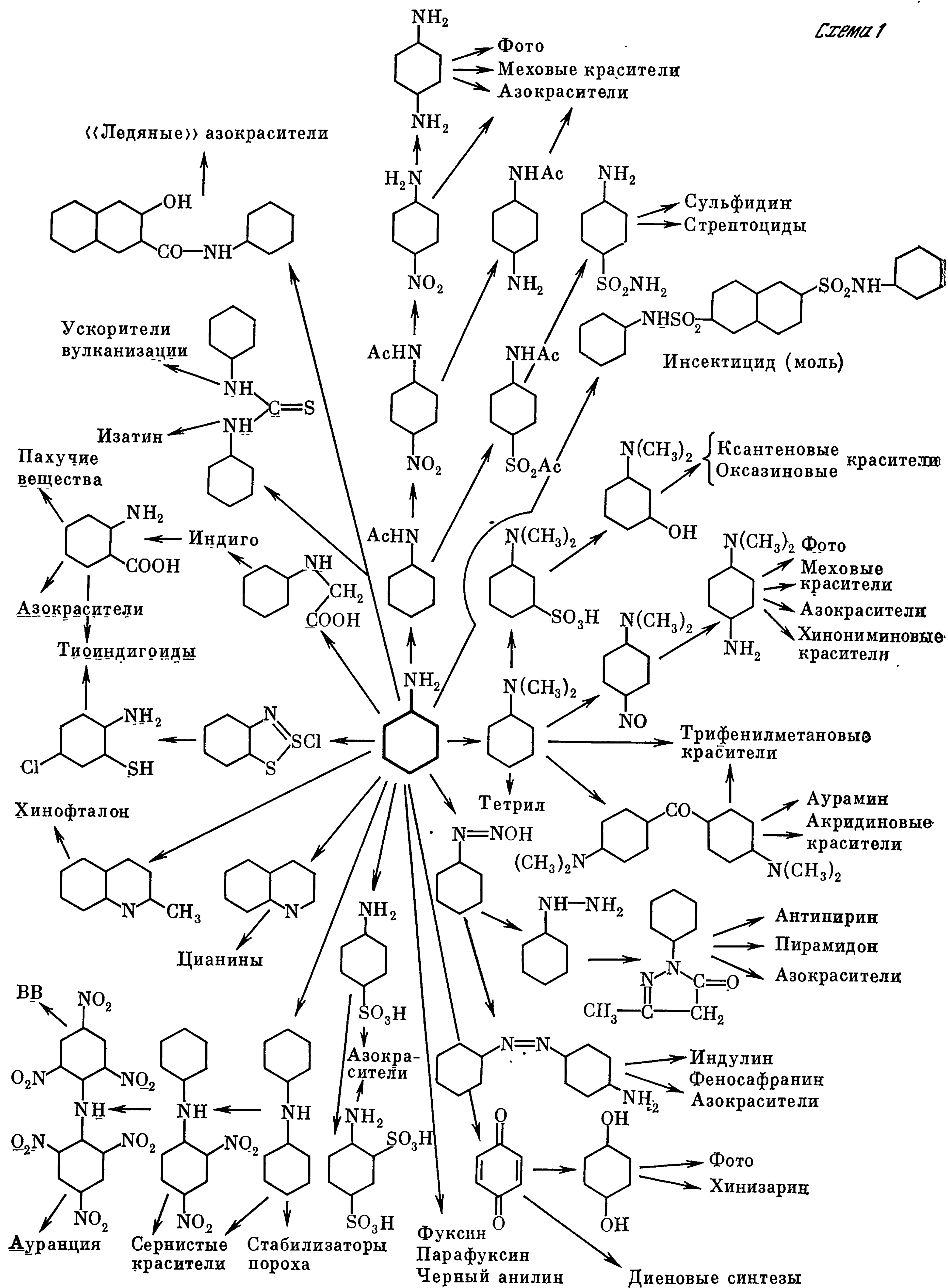
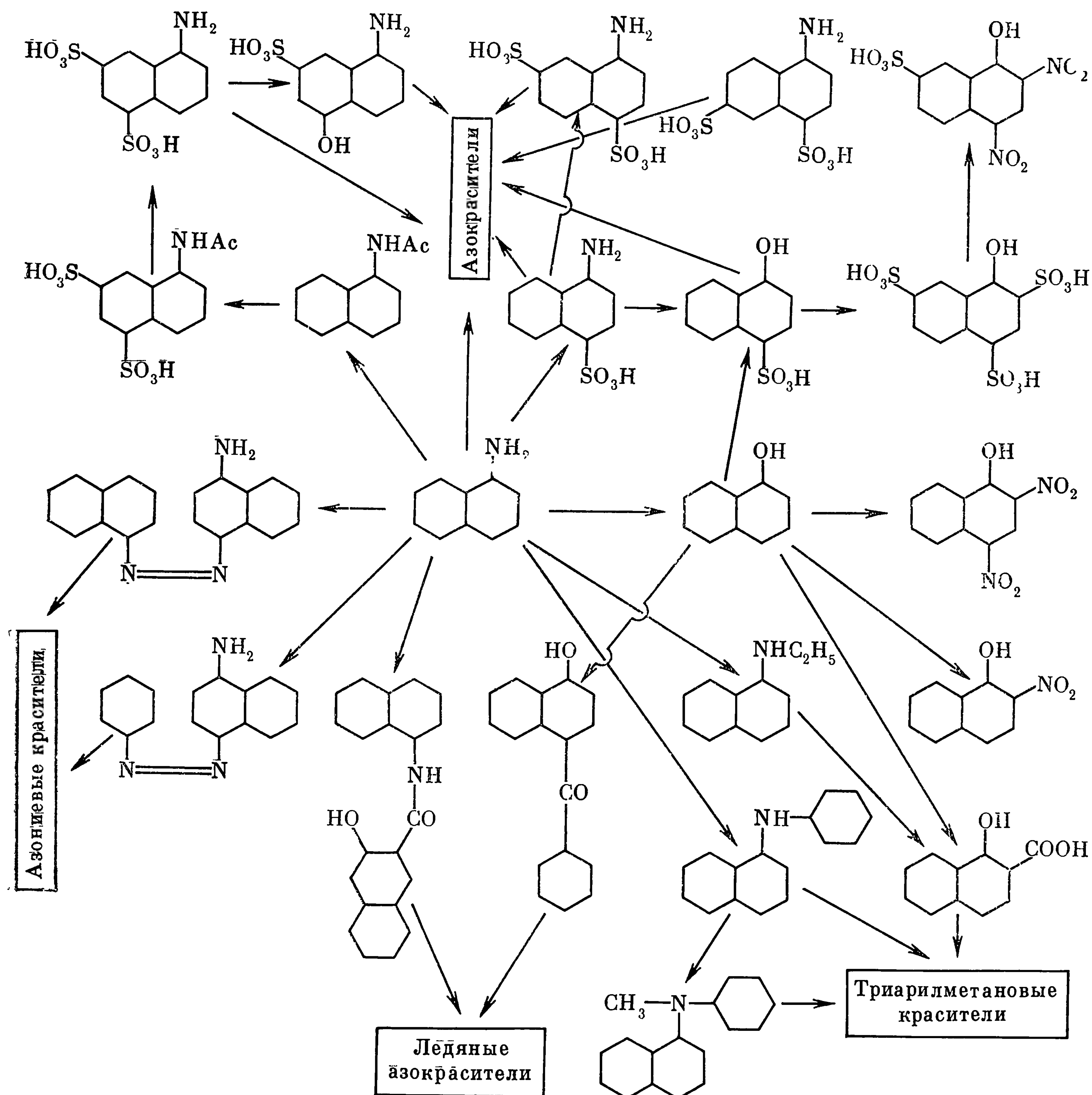


Схема 1
Фото
Меховые красители
Азокрасители
«Ледяные» азокрасители
Сульфидин
Стрептоциды
Инсектицид (моль)
Ускорители вулканизации
Изатин
Пахучие вещества
Индиго
Азокрасители
Тиоиндигоиды
Ксантеновые
Оксазиновые
красители
Фото
Меховые красители
Азокрасители
Хинониминовые красители
Трифенилметановые красители
Тетрил
Аурамин
Акридиновые красители
Хинофталон
Цианины
Антипирин
Пирамидон
Азокрасители
ВВ
Азокрасители
Индулин
Феносафранин
Азокрасители
Фото
Хинизарин
Ауранция
Сернистые красители
Стабилизаторы пороха
Фуксин
Парафуксин
Черный анилин
Диеновые синтезы



дущего, применение их в технике в XIX и начале XX столетия досталось на долю зарубежной промышленности, по преимуществу германской и швейцарской. Лишь после Великой Октябрьской социалистической революции, положившей четверть века назад начало индустриализации нашей страны, зининские работы, со всеми вытекшими из них техническими результатами, легли в основу построения у нас промышленности тонкого органического синтеза и используются в той большой исследовательской работе, итоги которой за последние двадцать пять лет подводятся в настоящее время.

ПРИМЕЧАНИЯ

Для того чтобы сделать возможным для современного читателя чтение и понимание работ Н. Н. Зинина, публикуемых в настоящем томе, они сопровождаются примечаниями, в которых, во-первых, приведены в модернизированном виде формулы, встречающиеся в этих работах (до 1860 г.), и, во-вторых, с помощью более или менее развернутых структурных формул показано, чтó представляют собою в действительности те вещества, которые Зинин описывал или упоминал, прибегая, как правило, к эмпирическим формулам. Для выполнения обеих задач автор примечаний обращался к оригинальным работам химиков — современников Зинина (в частности, к руководству Либиха: [*Liebig J.* Handbuch der organischen Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie. Heidelberg, 1843, Winter. 820 S.], а для выполнения второй из них — к справочнику Бейльштейна (изд. 4-е). О том, кто и когда повторял работы Н. Н. Зинина или исследовал дальше полученные им продукты и реакции, большой материал имеется в статье С. Н. Данилова «Памяти Н. Н. Зинина — основателя русской школы химиков-органиков» [Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 2353—2374] и в литературе, в пей указанной.

Вследствие большой «архаичности» языка, формул и теоретических представлений в работах Зинина казанского периода примечания к ним носят более подробный характер.

РАБОТЫ КАЗАНСКОГО ПЕРИОДА

В настоящем томе, за исключением одной, переизданы все работы Н. Н. Зинина казанского периода. Не включена только работа [3], представляющая в значительной степени авторский перевод статей [1, 2] и, кроме того, совпадающая по содержанию с экспериментальной частью публикуемой в этом томе докторской диссертации Зинина [4]. Однако в примечаниях статья [3] также прокомментирована.

Первые две работы Зинина, как отмечает и он сам, были предприняты с целью усовершенствования методов получения бензоина из бензальдегида (горькоминдального масла), бензила из бензоина и бензиловой кислоты из бензила. Зинин изучил также действие на бензоин, бензил и бензиловую кислоту различных реагентов и впервые получил ряд новых органических соединений, в природе которых химики разобрались уже после создания и достаточного развития структурной теории. К таким соединениям принадлежит, например, трифенилоксазол.

Первая половина докторской диссертации Зинина составляет теоретическое рассуждение, в котором рассматриваются представления об органических соединениях с точки зрения различных разновидностей теории сложных радикалов и теории типов. Второй темой теоретической части диссертации Зинина является обсуждение явлений брожения и получения «горькоминдального масла» разложением амигдалина с помощью энзима эмульсина (синаптаза) и летучего горчичного масла разложением мироновой кислоты (синигрина) с помощью энзима миросина (мирозина).

Зинин защищает тезис, что все эти явления одной природы, и решительно отвергает введенное Берцелиусом представление о некой специальной (каталитической) силе для их объяснения. В этом Зинин показал себя последователем Либиха.

По возвращении в Казань, видимо потому, что горькоминдальное масло было недоступно ему из-за своей дороговизны, Зинин обращается к другой тематике — изучению действия восстановителей на нитропроизводные и азобензол [5—7] — и в первом же сообщении описывает свою знаменитую реакцию восстановления нитросоединений до аминов. В этом цикле исследований Зинин впервые получил такие важные для экспериментальной и прикладной химии органические соединения, как нафтиламин, нафтилендиамин, бензидин и азоксибензол. Уже в первой из этих работ Зинин нашел также способ получения фактически из бензола через нитробензол анилина.

Речь Зинина о современном направлении органической химии [8], в которой он, подобно Либиху, обстоятельно раскрывает значение этой науки для физиологии растений, животных и указывает ее значение для сельского хозяйства, составляет приложение I.

Примечания к перечисленным работам, как отмечено выше, имеют своей целью в первую очередь сделать доступными работы Зинина для современного химика. Поэтому необходимо с самого начала сделать несколько общих замечаний относительно формул, которые встречаются в работах Зинина казанского периода.

1. Так же как и большинство химиков, следовавших за Берцелиусом, атомные веса элементов Зинин соотносит с атомным весом кислорода, принятым за 100. При пересчете табличных данных Зинина на O = 16 атомный вес водорода оказывается H = 1,00, углерода C = 12,23, азота N = 14,16. Зинин, как и большинство его современников, придерживавшихся системы атомных весов Берцелиуса, делал вместе с последним ошибку, принимая атомные веса щелочных металлов и серебра вдвое большими, чем в действительности.

2. Во второй четверти XIX в. химики пользовались двумя видами формул химических соединений — «двухобъемными» и «четырехобъемными». И те и другие выражают молекулярный вес вещества, определенный в паро- или газообразном состоянии по отношению к плотности водорода D_H. Этот метод определения молекулярного веса предложен Авогадро (1811 г.), принимавшим, что молекула водорода состоит из двух атомов. Поэтому, если атомный вес водорода принять за единицу, молекулярный вес данного вещества X будет $M_X=2D_H$. В 1814 г. появилась статья Ампера, утверждавшего, что молекулы простых газов, в том числе водорода, состоят из четырех атомов. Тогда молекулярный вес того же вещества X будет $M_X'=4D_H$. Четырехобъемные формулы в широкое употребление ввел Дюма в 1826 г., руководствуясь не только работой Ампера, но и некоторыми другими соображениями. Основная путаница в химии возникла потому, что химики, начиная с Дюма, стали применять оба вида формул (на причине этого мы здесь не можем останавливаться и отсылаем к монографии: [*Фаерштейн М. Г.* История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М.: Изд-во АН СССР, 1961, 368 с.]). В неорганической химии применялись главным образом двухобъемные формулы (исключение — аммиак, формула которого была H_6N_2), а в органической химии — четырехобъемные, однако некоторые органические соединения получали двухобъемные формулы. Это — одноосновные «безводные» кислоты, т. е. их ангидриды (см. далее), двухосновные кислоты, диэтиловый эфир и некоторые другие. В результате смешивания в практике химиков обоих видов формул

считали изомерами, например, радикал бензоил, имевший четырехобъемную формулу $C_{14}H_{10}O_2$, и бензил (дибензоил), имевший такую же, по двухобъемную формулу. В дальнейшем в примечаниях четырехобъемные формулы, встречающиеся в работах Зинина, будут «переведены» (модернизированы) в двухобъемные.

3. Формулы кислот, оснований и солей химики того времени, опять-таки следуя Берцелиусу, представляли иначе, чем в наши дни. Кислотой называли собственно ее ангидрид. Например, формула уксусной кислоты (двухобъемная) была $C_4H_6O_3$. Такое представление о кислотах казалось настолько естественным, что очень редко делалась оговорка, что речь идет о «безводных» кислотах, тогда как, если речь шла об обычной (с нашей точки зрения) кислоте, говорили о «водной» кислоте, например «водной» уксусной кислоте $C_4H_6O_3+H_2O$ или в иной системе записи $C_4H_6O_3$, H_2O. Эта формула уксусной кислоты по сути уже четырехобъемная. В работах Зинина далее встретятся следующие формулы: N_2O_5 — «азотная кислота», N_2O_4 — «азотноватая кислота» (Untersalpetersäure), или «азотистая кислота» (см. примеч. 38 к стр. 23), SO_3 – «серная кислота», SO_2 – «сернистая кислота», $S_2O_5=SO_3+SO_2$. Везде речь идет о безводных кислотах.

Аналогичным образом основаниями считались окислы металлов: KO, AgO, BaO, которые так и назывались: кали, окисел серебра и барит. Соли представлялись как соединение кислоты (безводной) с таким основанием, например формула уксуснокислого кали: $C_4H_3O_3$, KO, сернокислого барита SO_3, BaO и т. п.

4. Зинин начал свою научную деятельность во время господства в химии теории радикалов. Он попал в лабораторию Либиха спустя лишь два года после того, как тот совместно с Дюма провозгласил, что органическая химия есть химия сложных радикалов. Согласно этой теории, эмпирическую формулу данного соединения можно представить суммой гипотетических радикалов или действительно существующих веществ, в качестве которых могли выступать также кислоты (безводные) и вода. Такие формулы назывались «рациональными», т. е. «теоретическими», «основанными на теоретических соображениях», выражающими «рациональный состав» химических соединений. В те времена часто возможность представить рациональной формулой какое-либо соединение рассматривалась как доказательство того, что оно и имеет такой именно рациональный состав. Примером подобных формул может служить приведенная выше формула «водной» уксусной кислоты.

5. В работах Зинина приведены аналитические данные, полученные различными методами. Большинство из упоминаемых методов не требует специального пояснения. Относительно «Сожжения по методу Либиха», а также определения азота по Либиху и Дюма см.: [*Szabadváry F.* Geschichte der analytischen Chemie. Budapest, 1966, S. 296—298].

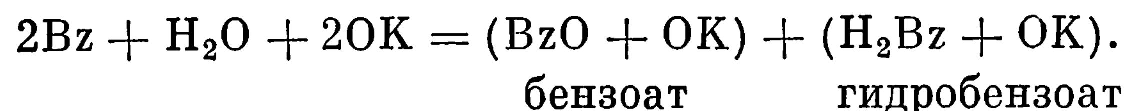
Определение азота по «методу Варрентраппа и Вилля» основано на том, что при нагревании с едкими щелочами органическое азотсодержащее соединение распадается, выделяя азот в виде аммиака. Последний поглощается соляной кислотой и взвешивается в соединении с двухлористой платиной, с которой образует комплекс. Возможно также, прокалив эту соль, определять азот по весу оставшейся платины. Аналогично определяется азот и в органических основаниях, которые, подобно аммиаку, дают комплексные соединения с хлористой платиной. Этот метод позволял определять непосредственно молекулярный вес основания. См. [Руководство к анализу органических тел Ю. Либиха / С последнего немец. испр. и дополн. изд. перевел студент Моск. ун-та М. Е. Терехов. М., 1858 (118 с.), с. 81, 89, 99]. Для расчета поль-

зовались в те времена формулой «двойной соли двухлористой платины с нашатырем» ($Cl_2Pt + ClNH_4$), причем атомный вес платины принимался вдвое меньшим действительного [Лекции Зинина по неорганической химии. 1854, с. 49]. См. также цит. работу: [*Szabadváry F.* Ibid., S. 300].

1(3)
К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОИЛЬНОГО РЯДА

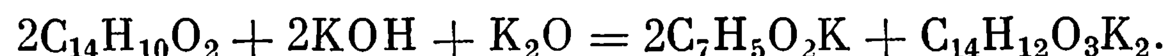
[1] (К стр. 9). Текст этой статьи, кроме первого абзаца, заимствован из работы Зинина [3]. Встречающемуся в этом тексте слову «противодействие» в немецком соответствует слово «реакция». Относительно остальной терминологии см. примечание к статье 3.

[2] (К стр. 9). В статье [3, с. 101] (ср. наст. том, стр. 27), где Зинин описывает на русском языке те же результаты, это место изложено так: «Г. Лоран заметил действие спиртового раствора поташа на бензил, г. Либих доказал, что здесь образуется новая кислота; он определил ее формулу и вес атома» («едкий поташ» = едкое кали, «вес атома» = молекулярный вес). Здесь Зинин правильно отмечает, что впервые бензиловую кислоту имел в своих руках Лоран [*Laurent A.* Sur la benzoyl et la preparation de la benzimide; analyse de l'essance d'aman des amères.— Ann. chim. phys., 1835, t. 60, p. 215—219]. Он получил ее наряду с бензойной кислотой при действии едкого кали на «бензоил» (в действительности — дибензоил, или бензил):



$$2Bz + H_2O + 2OK = \underset{\text{бензоат}}{(BzO + OK)} + \underset{\text{гидробензоат}}{(H_2Bz + OK)}.$$

Поскольку «бензоил» Лорана $Bz = C_{28}H_{10}O_2$, приводимое им уравнение может быть модернизировано, как это делалось выше, следующим образом:



$$2C_{14}H_{10}O_2 + 2KOH + K_2O = 2C_7H_5O_2K + C_{14}H_{12}O_3K_2.$$

Иными словами, Лоран дал правильную эмпирическую формулу «гидробензойной» кислоты (точнее, гидробензоата), которая точно отвечает по своему составу бензиловой кислоте: $(C_6H_5)_2COH—COOH$. Таким образом, Лоран впервые наблюдал также бензиловую перегруппировку, хотя, конечно, не мог ее правильно истолковать и поэтому пришел к ошибочному заключению об отношении полученной им новой кислоты к бензойной кислоте, что и выразилось в предложенном им названии: «гидробензойная кислота».

[3] (К стр. 10). Либих, приписывая открытие бензиловой кислоты себе [*Liebig J.* Handbuch..., S. 80], придает ей формулу $C_{28}H_{22}O_5$ + aq, которая менее точна, чем формула Лорана, так как содержит на два атома водорода меньше. Далее Зинин пользуется этой формулой Либиха.

[4] (К стр. 11). В немецком тексте: $Bl\bar{P}bO$. $\bar{B}l$ – сокращенное обозначение бензиловой кислоты (безводной). Формула Зинина в современной записи: $[(C_6H_5)_2COHCOO]_2Pb$.

Способы получения бензиловой кислоты по Либиху [*Liebig J.* Ueber Laurent's Theorie der organischen Verbindungen.— Ann. Pharm., 1838, Bd. 25, S. 29] или Зинину неоднократно модифицировались. Одна из последних модификаций была предложена в 1966 г. [*Aurisicchio A.* Procirementо migliorato per sintesi dell'acido difeniglicolico.— Chim. ind., 1966, vol. 48, p. 490—499].

Реакцию Либиха — Зинина рассматривают как пример декарбонилирования, по аналогии с которым осуществлено превращение под действием спиртовой щелочи 9,10-фенантренхинона во флуорен или (в зависимости от концентрации щелочи) в 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновую кислоту [*Sucin N.. Michai Gh.* Sydnones. II. Action of alcoholic KOH on some substituted sydnone derivatives.— Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 33—36].

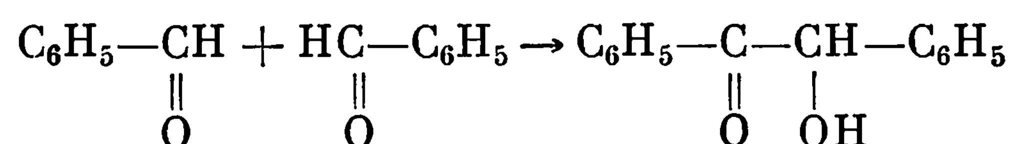
2(3)

О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРЬКОМИНДАЛЬНОГО МАСЛА

[1] (К стр. 11). В переводе этой статьи из работы [3] заимствованы все аналитические данные, уточненные по сравнению с немецким вариантом статьи, и отдельные небольшие отрывки текста, что специально не оговаривается.

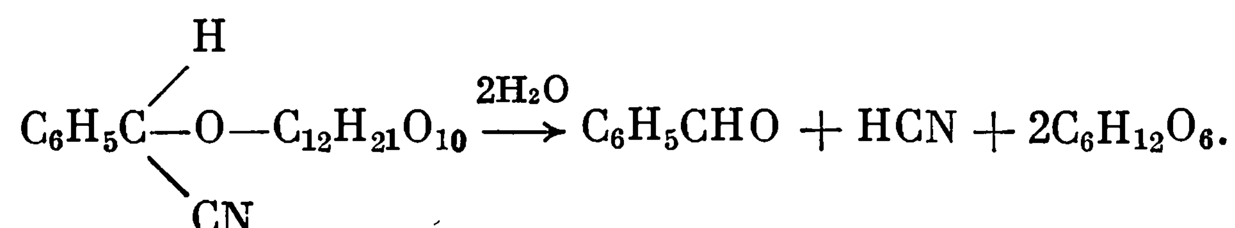
[2] (К стр. 11). [*Geiger P. L.* Handbuch der Pharmacie zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte für Ärzte, Apotheker und Drogisten... 5. Aufl., neu bearb. von J. Liebig. Heidelberg, Winter, 1843]. Возможно, что ссылка Зинина на издание, которое вышло лишь в 1843 г., объясняется тем, что он был знаком с рукописью Либиха.

[3] (К стр. 11). Этим методом бензоин из бензальдегида («горькоминдального масла») был получен впервые Робике и Бутрон-Шарляром [*Robiquet ⟨P. J.⟩*, *Boutron-Charlard ⟨A. F.⟩*. Nouvelles expériences sur les amandes amères et sur l'huile volatile qu'elles fournissent.— Ann. chim. phys., 1830, t. 44, p. 352—388. См. стр. 372]; название «бензоин» было введено Вёлером и Либихом [*Wöhler F., Liebig J.* Untersuchungen über das Radical der Benzoesäure.— Ann. Pharm., 1832, Bd. 3, S. 249. См. стр. 276]. Зинин показал, что «бензоиновая конденсация», как эта реакция была названа позднее,

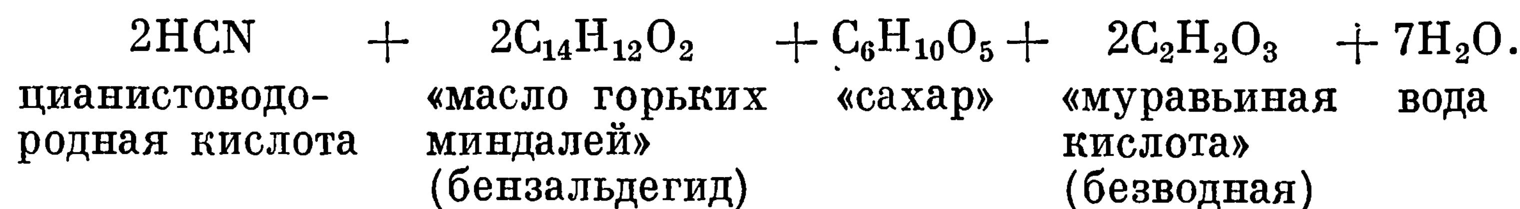


протекает также и под действием цианистого калия.

[4] (К стр. 12). Синильная кислота в масле горьких миндалей появляется в результате разложения находящегося в этом масле амигдалина — глюкозида бензальдегида:



Амигдалин в этом масле был открыт Робике и Бутрон-Шарляром (см. примеч. 3), которые дали ему это наименование и состав его выразили формулой $C_{19}H_{28}NO_7$. (Здесь и далее в формулах из французских журналов индексы помещены внизу, а не вверху и знак Az заменен на N.) Вёлер и Либих [*Wöhler F., Liebig J.* Sur la formation de l'huile d'amandes amères.— Ann. chim. phys., 1837, t. 64, p. 185—209] показали, что разложение амигдалина может происходить под влиянием эмульсина, и дали для амигдалина формулу $C_{40}H_{54}O_{22}N_2$, которая, если не считать завышенного вдвое молекулярного веса, отвечает действительному составу амигдалина в отличие от формулы Робике и Бутрон-Шарляра. Согласно Вёлеру и Либиху, в состав амигдалина входят:

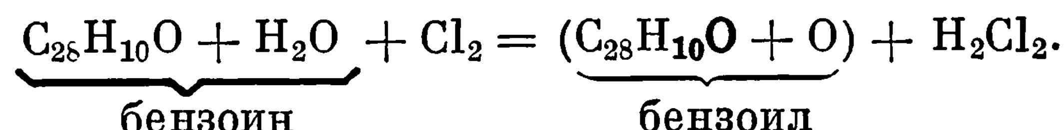


Формула муравьиной кислоты является примером того, как выражали состав кислот в первой половине XIX в. (стр. 220). Муравьиная кислота, очевидно, появилась в результате частичного разложения образовавшегося в результате расщепления амигдалина «сахара». Формула бензальдегида показывает, что для него, как и для самого амигдалина, принят удвоенный молекулярный вес. Под действием эмульсина, как теперь известно, амигдалин распадается таким образом:

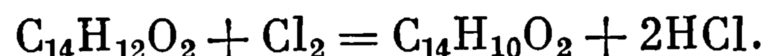


$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O \rightarrow HCN + C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6.$$

[5] (К стр. 12). Лоран [*Laurent A.* Sur le benzoyle et la benzimide.— Ann. chim. phys., 1835, t. 59, p. 397—423] сообщает также и об этой реакции, которую он иллюстрирует уравнением



Лоран полагал, что выделил свободный радикал бензоил, в действительности он получил дибензоил, или, как его назвали впоследствии, бензил. Уравнение Лорана в модернизированной записи таково:

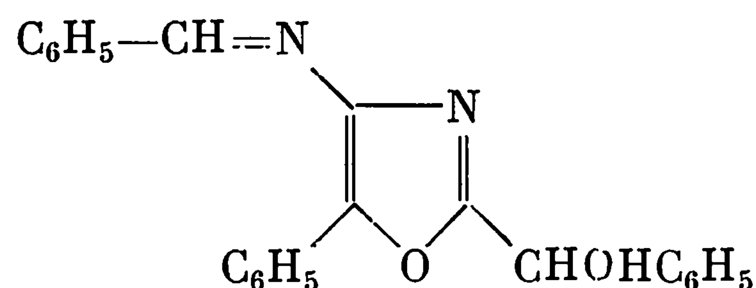


[6] (К стр. 13). Лоран [там же] при смешении спиртового раствора бензоилхлорида с водным аммиаком получил «бензимид» (Зинин здесь вслед за Либихом именует его «бензамид» ($C_{28}H_{10}O_2 + HN$)).

Для того чтобы модернизировать формулу Лорана, надо, во-первых, принять во внимание, что вместо атомного Лоран применяет эквивалентный вес углерода C = 6, во-вторых, что первая часть формулы четырехобъемная, а вторая двухобъемная. После модернизации формулы Лорана оказывается, что она отвечает дибензамиду: $(C_7H_5O)_2NH$.

[7] (К стр. 13). Молекулярные веса бензальдегида и синильной кислоты у Зинина завышены вдвое. «Новое тело» должно, следовательно, иметь эмпирическую формулу $C_{23}H_{18}O_2N_2$.

На основании данных Шиффа [*Schiff H.* Ueber die Constitution des Amygdalins und der Amigdalinsäure.— Ann. Chem. Pharm., 1870, Bd. 154, S. 337—353] долгое время считали, что бензальдегид с синильной кислотой в присутствии щелочи превращается в нитрил миндальной кислоты, который самопроизвольно распадается и дает ацеталь $C_6H_5.CH(O.CH(CN).C_6H_5)_2$, эмпирическая формула которого совпадает с формулой, приведенной выше. Однако не так давно было показано, что полученное Зининым вещество представляет собой производное оксазола: 4-бензилиденамино-2-α-гидроксибензил-5-фенилоксазол



[*Davis W., Ternai B.* A reaction between mandelonitrile and benzaldehyde.— Austral. J. Chem., 1967, vol. 20, p. 1929—1934].

[8] (К стр. 14). В действительности происходит соединение одной молекулы бензила с двумя молекулами синильной кислоты, при этом получается динитрил дифенилвинной кислоты $C_6H_5—C(OH)CN—C(OH)CN—C_6H_5$, эмпирическая формула которого совпадает с формулой, приводимой Зининым.

[9] (К стр. 14). Приведенные экспериментальные данные, а также таблица несколько отличаются от помещенных в статье [3, с. 108]. Ближе к немецкому тексту работы Зинина соответствующее место в его докторской диссертации (наст. том, стр. 30). В русских текстах исправлена опечатка (в немецкой статье в последнем абзаце, в третьей строке: 4,83 вместо 4,93).

[10] (К стр. 15). Зинин получил трифенилоксазол, см. примеч. 58 к стр. 31.

[11] (К стр. 15). Эта аналогия в какой-то мере справедлива, если принять во внимание, что в те времена аллоксану приписывалась формула $C_8N_4H_8O_{10}$, а аллоксантину — $C_8H_4N_{10}O_{10}$ [*Liebig J.* Handbuch..., S. 56, 63]. Аллоксан при переходе к аллоксантину, согласно этим формулам, теряет водород (что при этом увеличивается число атомов азота, во внимание не принимается). Но в действительности эмпирические

формулы аллоксана и аллоксантина $C_4H_2O_4N_2$ и $C_8H_6O_8N_4$ и при переходе от первого ко второму число атомов водорода увеличивается, даже если учесть происходящую при этом димеризацию аллоксана.

[12] (К стр. 15). Зинин получил продукт восстановления бензоина — дезоксибензоин $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, который обстоятельно исследовал позднее [21].

3

ИЗЫСКАНИЯ НАД ТЕЛАМИ БЕНЗОИЛНОГО РЯДА

Эта первая статья Зинина на русском языке почти полностью покрывает по своему содержанию его же две статьи на немецком языке [1, 2], но содержит некоторые добавления и разночтения. Кроме того, и расположение материала в ней иное. Начало ее, за исключением первой фразы, совпадает с началом статьи [2, с. 186—189], затем следует целиком статья [1], а окончание, правда с перестановками, опять-таки совпадает со второй половиной статьи [2]. Статья [3] совпадает в основном со второй частью докторской диссертации Зинина (см. примеч. 47 к стр. 24).

Термин «тело» (немецкий эквивалент — Körper, французский — corp), стоящий в заглавии статьи Зинина, применялся в химической литературе первой половины XIX в. именно в смысле макротела, свойства которого, в первую очередь органолептические, описывались особенно подробно. Наряду с этим стал применяться равнозначный термин «вещество» (Substanz, substance), а лишь позднее, уже с появлением теории строения, когда исследование молекулярной структуры стало выдвигаться на первое место, предпочтение стали отдавать термину «соединение» (Verbindung). В переводах статей Зинина в этом томе сохранена терминология оригинала, т. е. слово «Körper» переводится словом «тело» и т. п.

Терминология Зинина в этой статье не всегда может быть ясна современному читателю, пожелавшему бы с ней ознакомиться. Поэтому ниже дана таблица устаревших и современных названий органических соединений:

У Зинина	*Современное наименование*
Едкий поташ	Едкий кали
Цианистый потассий	Цианистый калий
Бензоиловодород	Бензальдегид
Селитряная кислота	Азотная кислота
Селитроватая кислота	Азотистая, а также азотноватая кислота
Аммониак	Аммиак
Кислотвор	Кислород
Ладанная кислота	Бензойная кислота
Ладаннокислый окисел этила	Этилбензоат
Селитрянокислый серебряный окисел	Нитрат серебра

Такой «перевод» старинных названий кислот и их солей на современный язык, однако, скрывает тот факт, что в первой половине XIX в. под кислотами и солями подразумевали иное, чем в более позднее время (см. примечание на стр. 220).

4

О СОЕДИНЕНИЯХ БЕНЗОИЛА И ОБ ОТКРЫТЫХ НОВЫХ ТЕЛАХ, ОТНОСЯЩИХСЯ К БЕНЗОИЛОВОМУ РОДУ

[1] (К стр. 15). В названии диссертации Зинина, наверное, в последний момент произошло изменение, возможно, в результате чьей-то ошибки при подготовке к печати или в типографии. Во всех документах до дня защиты, в том числе в отзыве на ее рукопись профессора химии Петербургского университета М. Ф. Соловьева, везде говорится о «бензоиловом ряде», а не «роде». И в тексте самой диссертации, так же как и в предшествующей ей статье, речь идет о «бензоиловом ряде» [*Быков Г. В.*

Казанская школа химиков-органиков.— В кн. Исследования по истории органической химии. М.: Наука. 1980, с. 259].

Диссертация Зинина распадается примерно на две равные части. Первая действительно представляет собой теоретическое «рассуждение». Вторая посвящена изложению результатов экспериментальных исследований автора и поэтому по своему содержанию в значительной мере совпадает с предшествующей статьей, однако отнюдь не является ее перепечаткой. Почти весь текст написан заново, сделаны кое-какие дополнения и уточнения, которые касаются иногда даже аналитических данных, и их представления в таблицах, терминология также не всегда совпадает. Изложение работ других авторов не сопровождается, как это зачастую и делалось в те времена, указанием на литературный источник. Расшифровка (перевод на современный язык химиков) устаревшей терминологии, теоретических положений и формул, приводимых в диссертации Зинина, дана в примечаниях далее. Обратим здесь внимание только на одну, кажущуюся теперь странной, особенность в работах химиков первой половины XIX в. Для доказательства того, что, например, из двух данных веществ получается третье, достаточно было лишь арифметического совпадения элементного состава первых двух веществ с составом третьего.

[2] (К стр. 15). См. обмен полемическими статьями названных авторов, где подробно освещена и история названных Зининым исследований: [*Robiquet* ⟨*P. J.*⟩, *Boutron* ⟨*A. F.*⟩. Geschichtliche Darstellung der Arbeiten über die bittern Mandeln.— Ann. Pharm., 1840, Bd. 25, S. 175—190; *Liebig J.* Erläuterung der vorstehenden Notiz.— Ibid., S. 190—199].

[3] (К стр. 15). См. примеч. 4 к стр. 12.

[4] (К стр. 16). Список устаревших наименований и их современных эквивалентов приведен в примечании на стр. 224. Ниже этот список пополнен устаревшими наименованиями, встречающимися в докторской диссертации Зинина:

У Зинина	*Современное наименование или формула*
Углеродная кислота	CO_2
Водородобензоил	Бензальдегид
Синеродистоводородная кислота	Синильная кислота
Окисел угля	CO
Химия безорудных тел	Неорганическая химия
Бензиноуглеродная кислота	Бензойная кислота
Сернистый содий	Na_2S
Селитробензил	Нитробензол

[5] (К стр. 16). [*Robiquet* ⟨*P. J.*⟩ — J. de Pharm., 1838, p. 328]. Либих указывает, что он и Вёлер дали этой «материи» название эмульсин [*Liebig J.* Handbuch..., S. 83, 721]. Бюсси (см. далее, примеч. 9) отмечает, что синаптаз Робике — это очищенный эмульсин.

[6] (К стр. 16). См. примеч. 4 к стр. 12.

[7] (К стр. 16). [*Dumas* ⟨*J.-B.*⟩ Traité de chimie appliquée aux arts. T. 6. Paris, 1843, p. 359].

[8] (К стр. 17). См. примеч. 4 к стр. 12. Расхождение в данных о продуктах разложения амигдалина у Вёлера и Либиха, с одной стороны, и Зинина — с другой, объясняется тем, что у Зинина «эквивалент» синеродистоводородной кислоты соответствует ее двум молекулам, виноградный сахар имеет формулу $C_6H_{12}O_6$, а не $C_6H_{10}O_5$, как у Вёлера и Либиха, и т. д., основная же причина заключалась в том, что химики того времени были еще далеки от установления правильного состава продуктов разложения амигдалина.

[9] (К стр. 17). [*Bussy A.* Untersuchungen über die Bildung des ätherischen Senföls.— Ann. Chem. Pharm., 1840, Bd. 34, S. 223—230].

[10] (К стр. 17). Бюсси правильно определил элементный состав калиевой соли мироновой кислоты, или, как ее теперь называют, «синигрина», $C_{10}H_{17}O_9NS_2$, но, как обычно для того времени, приписал ей удвоенный молекулярный вес. Названия этой кислоты и энзима миросина (мирозина) произведены от греческого названия благовонного масла (отсюда же устаревшее русское слово «миро»).

[11] (К стр. 17). См. примечание на стр. 219.

[12] (К стр. 17). См. статью Вёлера и Либиха, цитируемую в примеч. 4 к стр. 12.

[13] (К стр. 17). [*Boutron F., Fremy E.* Untersuchung des schwarzen und weissen Senfsamens.— Ann. Chem. Pharm., 1840, Bd. 34, S. 230—232.

[14] (К стр. 17). Это вещество авторы именуют «так называемый *синаписин*».

[15] (К стр. 18). [*Simon E.* Ueber die Einwirkung des Emulsin verschiedener Saamen auf das Amygdalin.— Pogg. Ann. Phys. Chem., 1838, Bd. 43, S. 404—405].

[16] (К стр. 18). Дальнейшее «рассуждение» Зинина о процессах брожения близко примыкает к взглядам, высказанным по этому вопросу Либихом [*Liebig J.* Ueber die Erscheinungen der Gärung, Fäulniss und Vervesung und ihre Ursache.— Ann. Pharm., 1839, Bd. 30, S. 250—287, 363—368].

[16a] (К стр. 18). Вероятно, надо читать: «который (азот) способен...».

[17] (К стр. 19). И в этом вопросе, о явлениях катализа, Зинин разделяет точку зрения Либиха, критически относившегося к введению Берцелиусом понятия о каталитической силе. См. также [*Кузнецов В. И.* Развитие учения о катализе. М.: Наука, 1964, с. 33 сл.].

[18] (К стр. 20). Употребление терминов «теплотвор» и «теплород» свидетельствует о том, что Зинин, подобно многим естествоиспытателям того времени, еще придерживался взгляда на теплоту как на особую субстанцию.

[19] (К стр. 21). Зинин имеет в виду знаменитую статью этих химиков о производных радикала бензоила (см. прмеч. 3 к стр. 11).

[20] (К стр. 21). В данном случае идет речь об аминогруппе. В первой половине XIX в. химики все соединения, содержащие эту группу, называли амидами.

[21] (К стр. 21). [*Dumas* ⟨*J.-B.*⟩. Traité de chimie appliquée aux arts. T. 5, Paris, 1835, p. 106].

[22] (К стр. 21). Эту аналогию ладанной (бензойной) кислоты с щавелевой можно понять только, если сопоставить принимавшиеся тогда формулы: ладанная кислота (безводная) $C_{14}H_{10}O_3 = 2C_7H_5O+O$, а «безводная» щавелевая [*Liebig J.* Handbuch.., S. 9] $C_2O_3 = 2CO+O$.

[23] (К стр. 21). Первая строка выражает состав «горькоминдального масла»: $C_{14}H_{10}O_6+2C_{14}H_{10}O_3 = 3C_{14}H_{10}O_2$; в переводе на правильные молекулярные веса, можно сказать, что 6 молекул бензальдегида являются результатом соединения (арифметического) двух молекул толуола и двух молекул безводной бензойной кислоты (т. е. ее еще неизвестного в те времена ангидрида). Во второй строке $C_{14}H_{10}Cl_6 (= 2C_6H_5 \cdot CCl_3)$ в соединении (арифметическом) с двумя молекулами бензойной кислоты (безводной) дает шесть молекул хлористого бензоила, т. е. все это представляет собой своеобразную запись элементного состава бензальдегида, хлористого бензоила и других продуктов замещения водорода в бензальдегиде на различные элементы или группы.

[24] (К стр. 21). Для аммиака принимали в те времена также удвоенный молекулярный вес и придавали ему формулу N_2H_6. Эквивалент водорода соответствует его молекуле H_2. На этом основании и проводится аналогия между аммиаком и толуолом, представляемым как соединение радикала $C_{14}H_{10} (=2C_6H_5C\equiv)$ с $3H_2$.

[25] (К стр. 21). Эти примеры заимствованы из статьи Берцелиуса, содержащей критику теории замещения Дюма [Lettre de M. Berzelius à M. Pelouze.— Ann. chim. phys., 1839, t. 71, p. 137—146. См. стр. 142]. На более «вероятный» способ рассмотрения этих соединений Зинин указывает далее. Очевидно, что формула «двухромокислого треххлористого хрома», по аналогии с приведенными другими формулами, должна быть написана так: $2CrO_3+CrCl_3 = 3CrO_2Cl$, однако подобного соединения пятивалентного хрома не существует, хотя Берцелиус указывает на то, что оно было открыто Г. Розе.

[26] (К стр. 21). Однако в статье Пелиго [*Péligot E.* Ueber die Verbindungen der Chromsäure mit den Chlormetallen.— Ann. Pharm. 1833, Bd. 8, S. 1—7] этого примера нет.

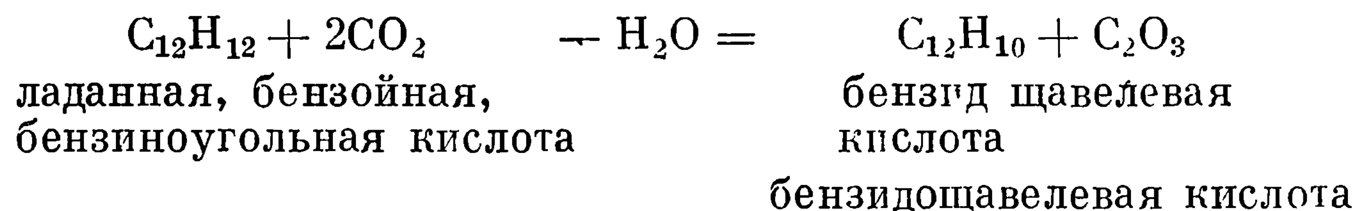
[26a] (К стр. 21). Из соединений, формулы которых приведены выше, неизвестны соединения хрома и молибдена, а также второе из соединений серы $(NO)_2SO_2$, тогда как известен очень устойчивый пиросульфат нитрозила $(NO)_2S_2O_7$. Последняя из формул отвечает хлористому пиросульфурилу.

[27] (К стр. 22). [*Mitscherlich E.* Ueber das Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten.— Ann. Pharm., 1834, Bd. 9, S. 39—48]. Наименование «бензин», предложенное Митчерлихом, Либих в примечании к статье последнего предложил заменить на «бензол» и даже таким образом сам на правах редактора изменил название статьи Митчерлиха.

[28] (К стр. 22). Перечисляемые далее соединения имеют следующие современные формулы: $(C_6H_5)_2SO_2$, $2C_6H_5SO_3H$, $2C_6H_5NO_2$, $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, $2C_6H_6Cl_6$, $2C_6H_3Cl_3$.

[29] (К стр. 22). $C_{12}H_{10} = 2C_6H_5$.

[30] (К стр. 22). Весь этот процесс можно представить только в формулах того времени:



Здесь, как и в рассмотренных других примерах, вступает в действие при объяснении реакций нечто вроде закона арифметического соответствия элементного состава исходных и конечных веществ.

[31] (К стр. 22). «Бензон», как следует из описания способа его получения,— это $C_6H_5COC_6H_5$, т. е. бензофенон.

[32] (К стр. 22). И здесь, как в случае с образованием «бензидощавелевой кислоты», замещается «эквивалент» водорода, связанный с углеродными атомами бензольного кольца. В такой степени теоретические представления того времени и формулы, в которых они находили свое отражение, мистифицировали действительный ход химических реакций.

[33] (К стр. 22). Гидробензамид $C_6H_5.CH(N{:}CH.C_6H_5)_2$ был открыт Лораном [*Laurent A.* Ueber das Hydrobenzamid.— Ann. Pharm., 1837, Bd. 21, S. 130—134], который определил для него следующую эмпирическую формулу: $C_{28}H_{12}N_{4/3}$. Сопоставив ее с формулой аммиака $H_4N_{4/3}$ в той же работе Лорана и имея в виду, что знак углерода в его формулах отвечает эквиваленту $C = 6$, а молекулярные веса органических соединений и аммиака завышены вдвое, приходим после соответствующего пересчета к эмпирической формуле гидробензамида $C_{21}H_{18}N_2$, которая точно отвечает элементному составу этого соединения.

[34] (К стр. 22). Этот вывод полностью совпадает с тем, который сделал Либих в своих замечаниях, сопровождавших публикацию статьи Митчерлиха [*Liebig J.* Nachtrag der Redaction.— Ann. Pharm., 1834, Bd. 9, S. 48—56].

[35] (К стр. 22). $Bz = 2C_6H_5CO$, а $BzH_2 = 2C_6H_5CHO$, отсюда $BzCl_2 = 2C_6H_5COCl$, а $BzO = (C_6H_5CO)_2O$.

[36] (К стр. 23). Хлористым (у Либиха — хлороводородным) эфиром называли тогда хлористый этил, хлорирование которого приводило к «углеродхлориду» — гексахлорэтану [*Liebig J.* Handbuch..., S. 106—107]. Однако, возможно, что Зинин имел в виду именно перхлорированный эфир C_2Cl_6O.

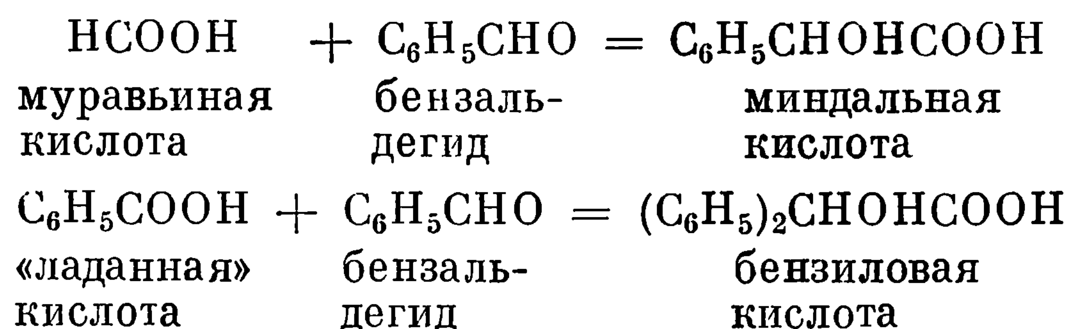
[37] (К стр. 23). $BzS = (C_6H_5CO)_2S$, $BzAd = 2C_6H_5CONH_2$, $C_4H_6(Cl_2, S)O$ представляет собой формулу диэтилового эфира (формулы эфиров не удваивались), в котором два атома водорода («эквивалент» у Зинина) замещены на два атома («эквивалент») хлора, а еще два атома водорода — на атом («эквивалент») серы.

[38] (К стр. 23). Далее $C_{12}H_{12}$ — бензол (две молекулы), SO_3 — «безводная» серная кислота, $C_{12}H_{10},SO_2$ — дифенилсульфат, N_2O_5 — «безводная» азотная кислота, $C_{12}H_{10}$, N_2O_4 — нитробензол (две молекулы), $C_{12}H_{10}$ — фенил (две частицы), SO_2 — сернистая кислота (безводная), N_2O_4 — азотистая кислота (безводная), последняя формула отвечает не азотноватой окиси, а двум молекулам двуокиси азота NO_2, которая с щелочами, в отсутствие кислорода, дает соли азотистой и азотной кислот. Только в этом смысле ее можно называть, как это делает далее Зинин, «азотистой кислотой» (безводной).

[39] (К стр. 23). Первая из следующих далее формул не поддается рациональной расшифровке, вторая отвечает нитробензойной кислоте.

[40] (К стр. 23). «Хлороуглеокисленный эфир», получаемый при взаимодействии хлорокиси углерода и спирта, имеет формулу $OC\langle^{Cl}_{OC_2H_5}$, «двуцианокислый эфир», полученный Вёлером и Либихом пропусканием паров циановой кислоты через смесь эфира со спиртом и названный «Doppelt cyansäures Aethyloxyd» [*Liebig J.* Handbuch..., S. 125], представляет собой, вероятно, этиловый эфир циануровой кислоты $C_3N_3(OC_2H_5)_3$.

[41] (К стр. 23). Формально это так:



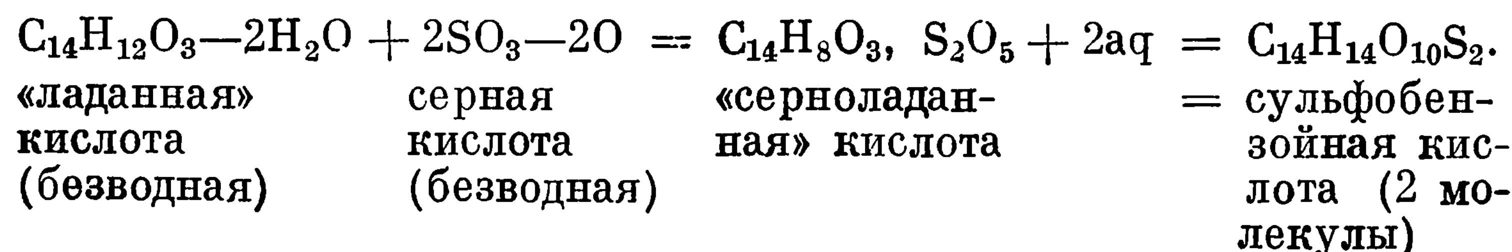
$HCOOH + C_6H_5CHO = C_6H_5CHOHCOOH$		
муравьиная кислота	бензальдегид	миндальная кислота
$C_6H_5COOH + C_6H_5CHO = (C_6H_5)_2CHOHCOOH$		
«ладанная» кислота	бензальдегид	бензиловая кислота

Гиппуровую кислоту представляли как «сложение» бензальдегида, синильной и муравьиной кислот [*Liebig J.* Handbuch..., S. 74].

[42] (К стр. 23). «Серобензид» (термин Митчерлиха) — дифенилсульфат, сернобензидовая кислота — продукт сульфирования дифенилсульфата. На какую работу Кейна ссылается Зинин, установить не удалось.

[43] (К стр. 24). См. выше, примеч. 19.

[44] (К стр. 24). Этот механизм образования сульфобензойной («серноладанной») кислоты можно пояснить формулами того времени так:



$$C_{14}H_{12}O_3—2H_2O + 2SO_3—2O = C_{14}H_8O_3,\ S_2O_5 + 2aq = C_{14}H_{14}O_{10}S_2.$$

«ладанная» кислота (безводная)	серная кислота (безводная)	«серноладанная» кислота	= сульфобензойная кислота (2 молекулы)

[45] (К стр. 24). Здесь описано, только другими словами, получение из «серобензида» «сернобензидовой» кислоты (см. выше, примеч. 42).

[46] (К стр. 24). Формула азотноладанной кислоты $C_{14}H_8(N_2O_4)O_3+aq = C_{14}H_{10}\cdot$ $\cdot(N_2O_4)O_4$ отвечает двум молекулам нитробензойной кислоты.

[47] (К стр. 24). Далее начинается изложение экспериментальной части диссертации Зинина (см. примечания к предшествующим работам).

[48] (К стр. 24). Начало абзаца добавлено Зининым при написании диссертации, так же как и другие критические замечания по поводу Либиха.

[49] (К стр. 25). Здесь Зинин был на дороге к открытию реакции диспропорционирования («реакции Канниццаро»).

[50] (К стр. 26). В предшествующей статье [3, с. 98] «слабый раствор». Соответствующее место в тексте немецкой статьи отсутствует.

[51] (К стр. 27). Зинин видоизменяет формулу Лорана, переправляя эквивалентный вес углерода на атомный, но в то же время удваивает молекулярный вес. См. примеч. 6 к стр. 13.

[52] (К стр. 27). Бензоил считали изомером бензила (дибензоила) потому, что первому приписывали четырехобъемную, а второму — двухобъемную формулу.

[53] (К стр. 27). Эта фраза добавлена в диссертации. Относительно «фармации Гейгера» см. примеч. 2 к стр. 11.

[54] (К стр. 28). Это объяснение и приведенное уравнение также даны «по Либиху» [*Liebig J.* Handbuch..., S. 81] и содержат ошибку, отмеченную в примеч. 3 к стр. 10. В диссертации Зинина была неточность в подсчете сумм (2890,07 и 100,00). В [3, с. 104] эти суммы подсчитаны правильно.

[55] (К стр. 28). Ссылку на работу Робике и Бутрон-Шарляра см. в примеч. 3 к

стр. 11. Либих предложил название «Benzoesaurer Benzoylwasserstoff» [*Liebig J.* Handbuch..., S. 73]. Приводимое далее уравнение представляет собою реакцию между бензальдегидом и бензойной кислотой. К изучению продуктов этой реакции Зинин обратился спустя почти 30 лет (наст. том, стр. 105).

[56] (К стр. 29). Миндальной кислоте Либих [*Liebig J.* Handbuch..., S. 73] приписывал следующую формулу: $C_2H_2O_3+C_{14}H_{12}O_2+aq$ = 1 ат. безводной муравьиной кислоты и 1 ат. бензоиловодорода. Формула эта правильна в том смысле, что по элементному составу она соответствует двум молекулам миндальной кислоты. Либих вместо термина «молекула» употребляет термин «атом», а Зинин — «эквивалент».

[57] (К стр. 29). Эта формула отвечает безводной бензиловой кислоте (ее ангидриду).

[58] (К стр. 31). Видимо, правильнее: «три экв. воды». Ниже, в предпоследней строке формул, во втором столбце исправлены очевидные опечатки, но «2aq» оставлено.

Как указано в справочнике Бейльштейна [изд. 4-е, т. 7, с. 748], при действии аммиака на спиртовый раствор бензила возникают «имабензил» $C_{35}H_{28}O_3N_2$, «бензилам» (2, 4, 5-трифенилоксазол) и «бензилимид» (2-окси-2, 4, 5-трифенилоксазолин). Полученное Зининым «тело», если уменьшить его молекулярный вес вдвое, в точности соответствует трифенилоксазолу.

[59] (К стр. 32). См. выше, примеч. 52.

5

ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДЕЙСТВИИ СЕРОВОДОРОДА НА СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С АЗОТНОВАТОЙ КИСЛОТОЙ

[1] (К стр. 33). О своих опытах над действием сероводорода и сернистого аммония на бензил Зинин сообщил уже в 1840 г. (см. стр. 15), но эти опыты не получили тогда дальнейшего развития. Теперь Зинин обращается к тем же реагентам для изучения их действия на нитропроизводные бензоидного ряда. Лораном (1835 г.) были открыты нитро-, динитро- и тринитронафталины, которым он придал соответственно формулы: $C_{20}H_{14}(N_2O_4)$, $C_{20}H_{12}(N_4O_8)$ и $C_{20}H_{10}(N_6O_{12})$. В те времена полагали, что нитросоединения представляют собой соединение углеводородов с азотноватой кислотой N_2O_4 (Untersalpetersäure). Однако если перевести приведенные четырехобъемные формулы в двухобъемные: $C_{10}H_7NO_2$, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ и $C_{10}H_5(NO_2)_3$, то станет ясно, что группа N_2O_4 в формулах того времени для нитропроизводных представляет собой не «азотноватую кислоту» (безводную) и не азотноватую окись, а две нитрогруппы: $2(—NO_2)$.

Лоран разработал номенклатуру органических соединений, согласно которой окончания *аз* (или *аза*), *ез* (или *еза*) и *из* (или *иза*) указывают на число замещающих (или присоединенных) групп или атомов. Поэтому полученным им нитропроизводным он дал наименования: нитронафталаз, нитронафталез и нитронафтализ соответственно. Зинин пользуется этой номенклатурой, и в конце статьи он описывает полученный им «хлорнафтализ» — трихлорнафталин.

[2] (К стр. 33). «Эквивалент» водорода — H_2 (см. примеч. 56 к стр. 29).

[3] (К стр. 33). Так Зинин назвал полученный им α-нафтиламин. В «Предисловии редактора» к публикации переводов статей Зинина в «Успехах химии» А. Е. Арбузов писал: «Несколько непонятно, почему Н. Н. Зинин для полученных им аминосоединений, например аминонафталина и аминобензола, дает собственную номенклатуру, или, точнее, названия: так, аминонафталин он предлагает назвать нафталидам, продукт восстановления нитронафталезы (динитронафталина) — семинафталидам. Соответственно аминобензол получает название бензидам, тогда как, по Лорану, вновь открытые Н. Н. Зининым соединения могли бы получить названия аминонафталаза, аминонафталеза, аминобензидаза, и т. п.» [Усп. химии, 1943, т. 12, вып. 2, с. 109]. В реферате сообщения Зинина в «Отечественных записках» (см. стр. 250, примечание) по этому поводу сказано: «При нынешнем неустройстве номенклатуры в органической химии подобные названия, сколь ни трудны для слуха и памяти, неизбежны, тем

более, что по причинам большого сходства в химическом составе различных органических веществ, самая формула не отличает их резко одно от другого. Все, что можно сделать при настоящем состоянии науки в пользу номенклатуры, это — напомнить корнем названия первоначальное вещество, от которого произошло данное, и дать этому корню такое окончание, которое показывало бы, к какой группе тел принадлежит по своим признакам данное вещество».

[4] (К стр. 35). Зинин далее приводит четырехобъемную формулу нафталидама $C_{20}H_{18}N_2$, двухобъемная формула которого отвечает элементарному составу нафтиламина $C_{10}H_7NH_2$.

[5] (К стр. 36). Углекислый натрон (углекислый натрий), по представлениям того времени, является соединением кислотного окисла (углекислоты) с окисью натрия (натроном): CO_2,NaO, причем атомный вес натрия принимался вдвое большим действительного.

[6] (К стр. 36). Формула сернокислого барита (сернокислого бария) SO_3,BaO (см. предыдущее примечание).

[7] (К стр. 36). Таким образом, полученное им соединение («соль») Зинин представлял в формулах того времени так: $C_{20}H_{18}N_2+SO_3+H_2O$, в действительности же это $[C_{10}H_7\overset{+}{N}H_3]_2SO_4^{2-}$.

[8] (К стр. 37). Первая из «солей» представляет собой производное кислого щавелевокислого аммония, в котором один из атомов водорода аммонийной группы замещен на нафтил, а вторая — аналогичное производное среднего щавелевокислого аммония. Появляющаяся в «развернутых» формулах Зинина щавелевая кислота (безводная) уже в те времена считалась «гипотетической» [*Liebig J.* Handbuch..., S. 9].

[8a] (К стр. 38). В этом столбце у Зинина неточно подсчитаны проценты. Должно быть: 5,57% водорода, 7,89% азота и 19,72% хлора.

[9] (К стр. 38). $C_{20}H_{20}N_2Cl_2 = 2[C_{10}H_7\overset{+}{N}H_3]Cl^-$.

[10] (К стр. 39). Нитробензид = нитробензол.

[11] (К стр. 39). Бензин = бензол (см. примеч. 27 к стр. 22).

[12] (К стр. 39). $C_{12}H_{14}N_2 = 2C_6H_5NH_2$.

[13] (К стр. 40). То есть $C_{12}H_{14}N_2+SO_3+H_2O$ (см. выше примеч. 7). Современная формула: $[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]_2SO_4^{2-}$.

[14] (К стр. 40). $C_{12}H_{16}N_2Cl_2 = 2[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]Cl^-$.

[15] (К стр. 41). См. далее, стр. 42.

[16] (К стр. 41). $C_{20}H_{10}Cl_6 = 2C_{10}H_5Cl_3$.

[17] (К стр. 41). На сообщение Зинина тотчас же откликнулся небольшой заметкой Фрицше: «По поводу в высшей степени интересной статьи г-на Зинина я должен заметить, что основание, заново названное в этой статье *бензидамом*, представляет собою не что иное, как *анилин*. По своим свойствам, так же как по составу и конституции солей, бензидам полностью соответствует анилину, так что не может быть никакого сомнения в их тождестве» [*Fritzsche J.* Bull., 1843, t. 10, col. 352]. «Нафталидаму» Зинина — этому интересному соединению — Либих отвел должное место в своем вышедшем через год руководстве [*Liebig J.* Handbuch..., S. 708—709].

6

О ПРОДУКТАХ ДЕЙСТВИЯ СЕРНИСТОГО АММОНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТЕЛА И О СОЧЕТАННЫХ КИСЛОТАХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА С НАФТАЛИНОМ

[1] (К стр. 42). Понятие о сочетанных кислотах и вообще сочетанных соединениях будет широко применяться Зининым в его статьях следующего десятилетия. О возникновении представлений о сочетанных кислотах А. М. Бутлеров в своем «Историческом очерке развития химии» пишет так: «Французский химик Робике указал на то, что иногда известные вещества могут соединяться взаимно, не нейтрализуясь. Например, кислота может соединиться с каким-либо органическим веществом, не теряя в то же время своей кислотности, так что она может давать ряд соединений, вводя за собой то вещество, с которым она соединилась... Вещества, вступающие в со-

единение с веществами кислыми, но не нарушая их характерных свойств, Робике предложил называть *парными веществами* (parts copulés, gepaarte Verbindungen)» [*Бутлеров А. М.* Соч. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 189]. В химической литературе на русском языке вместо выражения «парные, или копулированные, соединения» принято было говорить «сочетанные соединения». Примером сочетанного соединения может служить упоминаемая в этой статье Зинина нафталинсульфокислота, полученная в результате взаимодействия нафталина и серной кислоты.

Относительно терминологии в этой статье Зинина см. примеч. 1 и 3 к предшествующей статье.

[2] (К стр. 43). Семинафталидам = нафталендиамин.

[3] (К стр. 43). Для семинафталидама Зинин дает уже «двухобъемную» формулу, которая отвечает и современной формуле этого соединения.

[4] (К стр. 44). Состав этой соли отвечает формуле $[C_{10}H_6(NH_3)_2]^{2+}SO_4^{2-}$.

[5] (К стр. 45). Состав этой соли отвечает формуле $[C_{10}H_6(NH_3)_2]^{2+}Cl_2^{-}$.

[6] (К стр. 45). Серносинильная кислота и серносинильнокислые соли — это роданистоводородная (тиоциановая) кислота HSCN и ее соли.

[7] (К стр. 45). Это замечание Зинина отражает ту путаницу, которую вносило в органическую химию одновременное употребление четырех- и двухобъемных формул. Динитронафталин (нитронафталез) имеет у Зинина четырехобъемную формулу, а полученный его восстановлением нафталендиамин (семинафталидам) — двухобъемную. Термин «атомный вес» применялся в те времена не только к атомам, но и к молекулам, и лишь впоследствии уступил в этом смысле место термину «молекулярный вес».

[8] (К стр. 46). Бинитробензид = динитробензол.

[9] (К стр. 46). Семибензидам = фенилендиамин.

[10] (К стр. 46). Нитробензен = нитротолуол.

[11] (К стр. 46). Имеются в виду нитропроизводные органических кислот (см. выше, примеч. 1).

[12] (К стр. 47). Впоследствии это вещество получило название *дезоксибензоин*, и Зинин его подробно исследовал.

[13] (К стр. 47). Современное наименование этих кислот: хлор- и дихлорнафталинсульфокислоты. Окончание типа нафталин*серноватая* кислота (Naphtalinunterschwefelsäure) и т. п. были даны, так как в то время принимали, что в состав этих кислот входит безводная серноватая кислота S_2O_5, представляющая собой ангидрид существующей только в растворах дитионовой кислоты $H_2S_2O_6$. Как видно из статьи Зинина (см. также [*Liebig J.* Handbuch..., S. 700]), формулы органикосерноватых кислот были четырехобъемными, строились по типу $R_2S_2O_5+H_2O$ и поэтому при переводе в двухобъемные приобретали понятный современному химику вид RSO_3H.

[14] (К стр. 47). См. наст. том: **статья 5, стр. 33.**

[15] (К стр. 48). Формула этой соли четырехобъемная. Учитывая, что атомный вес калия вдвое больше действительного, ее можно перевести в двухобъемную: $C_{10}H_6Cl \cdot SO_3K$, откуда видно, что полученное соединение представляет собой калиевую соль хлорнафталинсульфокислоты. Выше была приведена двухобъемная формула бариевой соли этой кислоты.

[16] (К стр. 48). Эта формула (см. предыдущее примечание) представляет собой двухобъемную формулу бариевой соли дихлорнафталинсульфокислоты, а следующие две формулы четырехобъемные: первая отвечает двум молекулам калиевой, а вторая двум молекулам серебряной соли той же кислоты.

[17] (К стр. 49). Нафталинсерноватая кислота = нафталинсульфокислота (см. примеч. 13).

7

ОБ АЗОБЕНЗИДЕ И НИТРОБЕНЗИНОВОЙ КИСЛОТЕ

[1] (К стр. 49). Азобензид = азобензол, нитробензиновая кислота = (мета)нитробензойная.

[2] (К стр. 49). Имеются в виду нитропроизводные типа нитронафталина (см. примеч. 13 к стр. 47). Упоминаемый далее сернисто-серный аммоний — это $(NH_4)HS$.

[3] (К стр. 49). Здесь с помощью четырехобъемных формул показано превращение нитропроизводных в аминопроизводные. Далее речь идет об «азотюрах» — азо-

тистых производных (название, аналогичное применявшимся тогда терминам «хлорюры», «бромюры» и т. п. для производных галогенов). Общая формула азотюра (азобензола и т. п.) у Зинина двухобъемная (см. примеч. 7 к стр. 45).

[4] (К стр. 49). По всей вероятности, это кристаллы гидробензола, который Зинин, однако, не выделил и не описал как индивидуальное соединение, а действием кислот перевел его сразу в бензидин. См. далее примеч. 1 к статье 23, стр. 105.

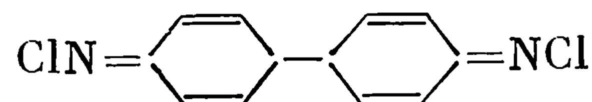
[5] (К стр. 51). Очевидно, что это двухобъемная формула бензидинсульфокислоты, содержащей одну молекулу кристаллизационной воды.

[6] (К стр. 52). Современная формула солянокислой соли бензидина $Cl^-[H_3\overset{+}{N}.C_6H_4.C_6H_4.\overset{+}{N}H_3]Cl^-$.

[7] (К стр. 52). Подразумевается безводная азотистая кислота, т. е. ее ангидрид N_2O_3. Однако цвет паров и условия их образования, описанные Зининым, говорят, что это пары двуокиси азота, которая может образоваться и в результате распадения азотистого ангидрида.

[8] (К стр. 52). См. примеч. 38 к стр. 23.

[9] (К стр. 53). Это вещество представляет собой дифенохинон-4,4′-*бис*-хлоримид



[*Schlenk W.* Ueber chinoide Biphenylderivate.— Lieb. Ann., 1908, Bd. 363, S. 315—339].

[10] (К стр. 53). Нитробензид = нитробензол, азобензид = азобензол.

[11] (К стр. 53). Реакция восстановления нитросоединений алкоголятами щелочных металлов по Зинину, как видно из новейшей литературы, приобретает все возрастающее значение как в препаративном, так и в технологическом отношении [*Buck P.* Reactions of aromatic nitro compaunds with bases.— Angew. Chem., Int. Ed., 1969, vol. 8, p. 120—131; *Bellobono J. R., Gamba A., Sala G., Tampieri M.* Kinetics of reaction of 1,3-dinitrobenzene with methoxyde ion in methanol solution.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 5781—5786].

[12] (К стр. 55). Далее приводится четырехобъемная формула анилина: $C_{12}H_{14}N_2 = 2C_6H_5NH_2$.

[13] (К стр. 55). $[C_6H_5\overset{+}{N}H_3]_2SO_4^{2-}$.

[14] (К стр. 56). Эта статья не появилась — Зинин покидал Казань и снова приступил к экспериментальным работам в том же направлении уже в Петербурге [16, 17].

[15] (К стр. 57). Бензаминовая кислота = *м*-аминобензойная.

[16] (К стр. 58). Приводимые далее формулы — четырехобъемные, поэтому $C_{14}H_{14}N_2O_4 = 2C_7H_7NO_2 = 2C_6H_4(NH_2)COOH$. То же относится к приводимой далее серебряной соли этой кислоты (атомный вес серебра завышен вдвое).

[17] (К стр. 59). Дальнейшее рассуждение Зинина о механизме образования бензаминовой кислоты отражает уровень развития теоретической химии того времени и, в частности, то искажение действительности, которое вносили употребление четырехобъемных формул и теория сложных радикалов. Согласно «рациональной формуле» Мульдера [*Mulder G. J.* De l'acide nitro-benzoique.— Ann. chim. phys., 1840, t. 74, p. 78], нитробензойная кислота состоит из радикала, представляющего две молекулы бензойной кислоты, потерявшие два атома водорода, из «азотистой кислоты» (см. выше, примеч. 8) и воды. Зинин четырехобъемную формулу бензаминовой кислоты разлагает на тот же радикал и аммиак H_6N_2 (четырехобъемная формула аммиака). Таким образом, если следовать Мульдеру, превращение нитробензойной кислоты в бензаминовую можно рассматривать как замещение водной «азотистой кислоты» на аммиак. Другой способ рассмотрения, допускаемый Зининым, не менее удален от истины, чем первый. Радикал $C_{14}H_8O_3$ представляет собой безводную бензойную кислоту, потерявшую два атома водорода, а N_2O_4 — ангидрид несуществующей азотноватой кислоты (см. примеч. 38 к стр. 23). Однако если отвлечься от этой дани формализации в рамках теории сложных радикалов и перевести четырехобъемные формулы N_2O_4 и N_2H_4 в двухобъемные, то в конечном итоге оказывается, что Зинин был близок к правильному представлению о механизме восстановления нитросоединений до аминов, сводящегося к замещению O_2 в группе NO_2 на H_2 с образованием группы NH_2.

[18] (К стр. 59). См. выше, стр. 52.

РАБОТЫ ПЕТЕРБУРГСКОГО ПЕРИОДА

Тематика работ этого периода определялась доступностью исходных продуктов. Это — аллиловое горчичное масло, которым в теоретическом плане Зинин заинтересовался еще в период написания докторской диссертации, мочевина, иодистый аллил, а также продукты восстановления нитропроизводных, полученные Зининым еще в Казани. Этот цикл работ падает на 1852—1855 гг., но в то же время Зинин возвращается к тематике своих казанских работ над азотсодержащими органическими соединениями (нитро- и аминопроизводные). Эти исследования ([10, 15, 16] и [17, 22, 23]) почти не связаны одно с другим. Но уже со второй половины 50-х годов Зинин, благодаря возможности получать для работы горькоминдальное масло, о чем он говорит сам (наст. том, стр. 107), а также Бутлеров (наст. том, стр. 204), возвращается к «гиссенской» тематике: изучению превращений этого масла (бензальдегида), продукта его димеризации — бензоина — и их производных. Наряду с эпизодическими работами, в том числе и проверочного характера, у Зинина здесь наметились две линии исследований, которых он придерживался в 70-х годах. В качестве одного из продуктов превращения бензоина он получил лепиден (тетрафенилфуран) и целую гамму его кислородо- и галогенопроизводных [25, 31, 34 и 35, 36, 37 и 38, 40]. Другое направление связано с получением Зининым дезоксибензоина [21], изучением продуктов его превращения [30], что завершилось самой крупной работой Зинина в петербургский период — статьей «О кислоте амаровой и ее гомологах» [41 и 42]. Так как определение молекулярных весов таких соединений в те времена представляло значительные трудности, Зинин не смог прийти к правильным выводам о природе полученных им продуктов, но эта статья интересна как свидетельство огромного его упорства в разрешении задачи, вряд ли разрешимой средствами, которыми владели химики того времени. Эта статья служит также, как отметил Бутлеров, «ясным доказательством, что исследователь сохранил полную свежесть сил и таланта». Не забудем, что это исследование было выполнено Зининым за год до смерти, когда он был уже тяжело больным человеком.

Из работ Зинина петербургского периода только одна — «О сочетанных мочевинах» (1854) — имеет явно теоретическую окраску. В ней Зинин рассматривает вопрос о различной природе водорода в органических соединениях. Этому вопросу была посвящена магистерская диссертация (1853) Н. Н. Бекетова, во время работы над которой он находился в тесном общении с Зининым. Из воспоминаний Бутлерова (наст. том, стр. 193), а еще больше из сохранившихся записей лекций Зинина в Медико-хирургической академии видно, что в те годы Зинин был убежденным приверженцем теории типов Жерара. Он принял также доводы Жерара и отказался от применения четырехобъемных формул органических соединений, но в то же время сделал и шаг назад — принял вместо атомных эквивалентные веса некоторых элементов, в том числе углерода, кислорода и серы, символы которых теперь отвечают у него: $C = 6$, $O = 8$ и $S = 16$ водородным единицам. Поэтому его формулы 50-х годов требуют известной модернизации, что и сделано в примечаниях. С 1860 г. Зинин уже отказывается от символов элементов, отвечающих эквивалентам, и поэтому его формулы уже более не требуют «перевода» на язык современных химиков.

Большинство органических соединений, которые изучал Зинин, принадлежит к таким, чье химическое строение, не говоря уже о пространственном, из-за их слож-

ности было установлено позднее, а иногда гораздо позднее того времени, когда жил Зинин. Вероятно, поэтому он в своих работах 60-х и 70-х годов избегал говорить на языке структурной теории и пользоваться структурными формулами, хотя первый опыт его в этом отношении нельзя не признать удачным (наст. том, стр. 119—120).

9

О ДЕЙСТВИИ ЭФИРНОГО ГОРЧИЧНОГО МАСЛА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ

[1] (К стр. 60). Реакция между горчичным маслом и аммиаком протекает по схеме

$$R{-}NCS + NH_3 \rightarrow S{=}C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NHR \end{matrix}.$$

[2] (К стр. 60). Зинин вслед за Берцелиусом [Jahresber., Jg. 32, 1843, S. 545] изменил ранее введенное им наименование нафталидам на нафталидин. Аналогично далее в этой статье вместо наименования семинафталидам он вводит семинафталидин. В первом случае речь идет о нафтиламине, во втором — о нафтилендиамине.

[3] (К стр. 61). Имея в виду, что C = 6, O = 8 и S = 16 водородным единицам, приводимое далее уравнение можно модернизировать следующим образом:

$$\underset{}{C_{14}H_{14}N_2S} = \underset{\text{«нафталидин»}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{аллиловое горчичное масло}}{C_4H_5NS}.$$

[4] (К стр. 62). Очевидно, что Зинин получил N-аллил-N′-фенилтиомочевину:

$$S{=}C\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHCH_2CH{=}CH_2 \end{matrix}.$$

Выше было описано получение при действии на это соединение оксигидрата свинца в спирте иглообразных кристаллов, которые Зинин специально не исследовал и не определил даже их температуры плавления. Впоследствии было найдено, что эти кристаллы принадлежат веществу с формулой $C_{10}H_{10}N_2$, и на этом основании даже в современной обзорной литературе [*Kurzer F., Douraghi-Zadch* — Chem. Revs, 1967, vol. 67, p. 107] утверждается, что оно представляет собой карбодиимид, однако еще ранее было показано, что в результате десульфурирования здесь образуется аллилфенилмочевина [*Dains R. B.* On the isourea ethers and other derivatives of urea.— J. Amer. Chem. Soc., 1899, vol. 21, p. 137—192].

[5] (К стр. 62). В действительности о горчичном масле Зининым в последующем была опубликована лишь одна заметка (стр. 72).

[6] (К стр. 62). Этот раздел статьи Зинина был перепечатан в Либиховских «Annalen» как отдельная работа [9].

[7] (К стр. 62). Азобензид = азобензол, далее азоксибензид = азоксибензол.

[8] (К стр. 62). В соответствии со сказанным в примеч. 3 первая половина этой формулы должна быть преобразована так: C_5H_5N, но при переходе от четырехобъемных формул к двухобъемным были изменены (все индексы уменьшены вдвое) и некоторые двухобъемные, как это и произошло с формулой семинафталидина (ср. с формулой нафталидама на стр. 35). Поэтому правая часть формулы сернокислой соли должна иметь вид: $C_{10}H_{10}N_2$. Тогда приведенным данным анализа должна отвечать формула $C_{10}H_{10}N_2(SHO_4)_2$.

10

ОБ АНИСАМИНОВОЙ КИСЛОТЕ

1 (К стр. 63). [*Kopp E.* Sur baume de Tolu, et sur quelques produits derivés.— Compt. rend., 1847, t. 24, p. 614—616; *Chiozza L.* De l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrocinnamique.— Compt. rend., 1852, t. 34, p. 598—600].

2 (К стр. 63). [*Laurent A.* Ueber die Dragonrehe.— J. pract. Chem., 1842, Bd. 27, S. 232—250].

3 (К стр. 63). Модернизуя эту формулу в соответствии со сказанным выше, получим $C_8(H_6NO_2).O_3Ag = CH_3OC_6H_3(NO_2)COOAg$.

4 (К стр. 64). В тексте «anisige Säure» — анисовый альдегид.

5 (К стр. 64). В те времена полагали, что это соединение — современная формула $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — «состоит» из «безводной» серной кислоты, «окиси меди» и аммиака.

6 (К стр. 65). См. [*Fritzsche J.* Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala*.— Bull. cl. phys.-math. Acad. Sci. St.-Pétersb., 1848, t. 6, col. 62].

7 (К стр. 65). $C_{16}(H_7.NH_2)O_6 = C_8(H_7.NH_2)O_3 = CH_3OC_6H_3(NH_2)COOH$.

11

О СОЧЕТАННЫХ МОЧЕВИНАХ

1 (К стр. 66). Отсюда следует, что металептическое состояние можно назвать «скрытным» состоянием, что и соответствует этимологии этого слова в греческом языке.

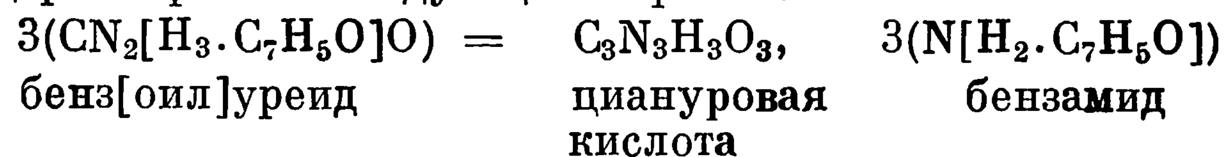
2 (К стр. 66). [*Бекетов Н. Н.* О некоторых новых случаях химического сочетания и общие замечания об этих явлениях. СПб., 1853]. Диссертация Бекетова была выполнена в лаборатории Зинина. О содержании этой работы Бекетова, а также о теоретических взглядах Зинина того времени см. [*Быков Г. В.* Доструктурные теории органической химии в России.— В кн.: Труды Института истории естествознания и техники. Т. 18. История химических наук. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 191, 197 сл.].

3 (К стр. 67). Термин *конституция* широко, хотя и не однозначно, применялся в химической литературе XIX в. Под конституцией химических соединений понимали сначала их *элементный состав* или даже число атомов в молекулах простых тел (Авогадро), затем «*рациональный состав*», т. е. присутствие в соединении различных радикалов, и их группировку в молекулах, что выражалось с помощью различных «рациональных формул» (см. пример в работе Зинина, стр. 59).

В первой половине XIX в. под конституцией понимали также *пространственную группировку* атомов в молекулах, а с возникновением теории химического строения, т. е. с 60-х годов XIX в., термином конституция стали пользоваться как синонимом термина «*химическое строение*». Зинин применяет термин конституция в соответствии с его употреблением сторонниками теории радикалов.

4 (К стр. 68). Ацидилы = ацилы. Это наименование применялось к остаткам кислот и бензоидного ряда.

5 (К стр. 70). В соответствии со сказанным в примеч. 3 к стр. 61 это уравнение может быть модернизировано следующим образом:

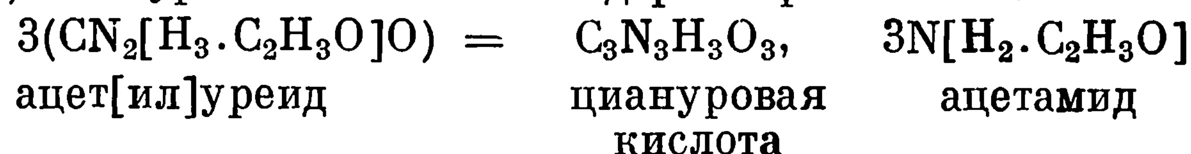


$3(CN_2[H_3.C_7H_5O]O) = C_3N_3H_3O_3, \quad 3(N[H_2.C_7H_5O])$

бенз[оил]уреид — циануровая кислота — бензамид

Уравнение, приводимое Зининым далее, может быть модернизировано таким же образом.

6 (К стр. 71). Это уравнение можно модернизировать так:



$3(CN_2[H_3.C_2H_3O]O) = C_3N_3H_3O_3, \quad 3N[H_2.C_2H_3O]$

ацет[ил]уреид — циануровая кислота — ацетамид

Уравнение, которое Зинин приводит вслед за этим, может быть модернизировано аналогичным образом.

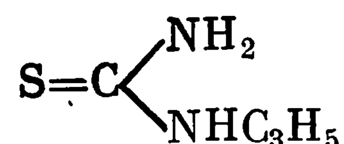
12

ОБ ИСКУССТВЕННОМ ПОЛУЧЕНИИ ЭФИРНОГО ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

[1] (К стр. 72). $C_nH_{n+1} = C_nH_{2n+1}$, $C_4H_3 = C_2H_3$, $C_6H_5 = C_3H_5$. О работе Зинина с производными винила см. наст. том, стр. 203.

[2] (К стр. 72). [*Berthelot M., de Luca S.* Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine.— Compt. rend., 1854, t. 39, p. 745—748].

[3] (К стр. 72). Тиосинамин — аллилтиокарбамин (аллилтиомочевина)



получен при действии аммиака на аллиловое горчичное масло (Дюма и Пелиго, 1834).

[4] (К стр. 72). Это уравнение может быть модернизировано так: C_3H_5J и CNHS дают KJ и $CN(C_3H_5)S = C_4H_5NS$.

То же самое уравнение привели Бертло и де Лука, которые в том же 1855 г. сообщили, в свою очередь, об искусственном получении аллилового горчичного масла [*Berthelot M., de Luca S.* Production artificielle de l'essance de moutarde.— Compt. rend., 1855, t. 41, p. 21—23]. Это один из примеров одновременных открытий в химии.

13

О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ТЕЛАХ ПРОПИЛЕНИЛЬНОГО РЯДА

[1] (К стр. 73). Поскольку Зинин пользуется эквивалентными весами углерода, то C_6H_5 (C = 6) = C_3H_5 (C = 12), т. е. это формула аллильной группы, у Зинина — «пропиленильной» группы. Аналогично C_nH_{n+1} (C = 6) = C_nH_{2n+1} (C = 12).

[2] (К стр. 74). Так как Зинин применяет эквивалентные веса и углерода и кислорода, эта формула может быть модернизирована следующим образом: $C_2H_3(C_3H_5)O_2 = CH_3COOCH_2CH = CH_2$.

[3] (К стр. 74). $C_{14}H_5(C_6H_5)O_4$ [C = 6, O = 8] = $C_7H_5(C_3H_5)O_2$ [C = 12, O = 16].

[4] (К стр. 75). Жидкость, о которой пишет Зинин, была аллиловым спиртом. Обещанного сообщения о ее исследовании Зинин не напечатал.

[5] (К стр. 75). То есть $H_2C{=}CH{\cdot}CH_2HgJ$. Таким образом, Зинин впервые синтезировал меркурпроизводное аллильного типа [*Nesmeyanov A. N., Rubezhov A. Z., Leites L. A., Gubin S. P.* The reactions of metallic mercury with π-allyl compounds of Ni, Pd and Pt.— J. Organomet. Chem., 1968, vol. 12, p. 187—198].

Зининская методика синтеза используется и в наши дни [*Larock R. C.* Mercury in organic chemistry. 7. A convenient syntesis of symmetrical conjugated dienes and polyenes.— J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2241—2246].

[6] (К стр. 75). То есть C_3H_5HgJ. Атомный вес ртути принят вдвое больше действительного.

[7] (К стр. 75). По-видимому, правильно здесь говорить не об окиси, а о гидроокиси, например не об окиси гидраргоэтила или меркурэтила, а о гидроокиси меркурэтила C_2H_5HgOH.

14

О СОЧЕТАНИИ БЕНЗОИНА С КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

[1] (К стр. 76). Эта работа Зинина интересна как начало его возвращения к тематике, с которой он начал свою научную деятельность как химик-органик, и вместе с тем это продолжение его работ по реакциям сочетания.

[2] (К стр. 76). Все формулы в этой статье должны быть модернизированы так, чтобы индексы при символах углерода и кислорода были вдвое меньше. Поэтому

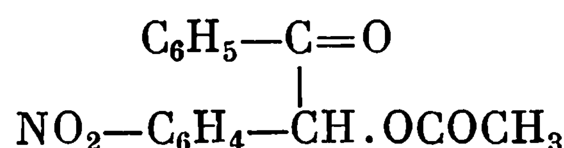
модернизированная формула бензоина — $C_{14}H_{12}O_2$ и далее формулы: бензоилбензоина $C_{21}H_{16}O_3$, хлористого бензоила C_7H_5OCl, нитрогруппы NO_2, углекислоты $C_{1/2}O$ и воды $HO_{1/2}$; «кристаллического нитротела» (стр. 79) $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$, хлористого ацетила C_2H_3OCl и ацетилбензоина $C_{16}H_{14}O_3$.

[3] (К стр. 76). Эти соединения представляют собою сложные эфиры формулы $C_6H_5CHOXCOC_6H_5$, где X имеет то же значение, что и в формуле Зинина, т. е. представляет собою бензоил- или ацетилгруппу. Своей работой Зинин фактически впервые доказал, что в бензоине имеется одна гидроксильная группа.

[4] (К стр. 79). Эти два нитропродукта, как было установлено позднее, представляют собой нитробензоилбензоины. Один из них $C_6H_5CO.O.CH(C_6H_4NO_2).COC_6H_5$.

[5] (К стр. 80). Для получения ацетил-бензоина в наши дни также применяется методика Зинина [*Koehl W. J.*, Jr. The anodic oxydation of 3,3-diphenylacrilic acid and diphenylacetylene.— J. Org. Chem., 1967, vol. 32, p. 614—618].

[6] (К стр. 80). Кристаллический продукт представляет собою 4′-нитроацетилбензоин



[*Fracis A. G., Keane C. A.* The migration of acetylbenzoin and of stilbenodiol diacetates.— J. Chem. Soc., 1911, vol. 99, p. 344—348].

15

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИДИНА

[1] (К стр. 80). [*Gerhardt C.* Sur une nouvelle classe de composés organiques.— Compt. rend., 1845, t. 21, p. 284—288].

[2] (К стр. 80). Щавелевокислая соль нафталидина $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7NHCOCOOH$, двущавелевокислый нафталидин (см. далее) $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7NHCOCONHC_{10}H_7$.

[3] (К стр. 81). Карбонафталид = $C_{10}H_7NHCONHC_{10}H_7$.

[4] (К стр. 81). [*Delbos J.* Mémoire sur les amides de la naphthalidame.— Ann. chim. phys. 3me ser., 1847, t. 21, p. 68—74].

[5] (К стр. 81). Модернизированная формула оксанафталида = $N_2[C_2O_2,(C_{10}H_7),H_2]$ = $(CONHC_{10}H_7)_2$, т. е. совпадает с формулой двущавелевокислого нафталида (см. примеч. 2).

[6] (К стр. 82). Модернизированная формула форманафталида = $N[CHO,C_{10}H_7H]$ = $HCONHC_{10}H_7$.

17(16)

О НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТАХ РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОКСИБЕНЗИДА

[1] (К стр. 82). Эта статья интересна, во-первых, тем, что прерывает длинную серию работ Зинина (1842—1869 гг.), публиковавшихся на немецком или французском языке, и, следовательно, знакомит читателя с его стилем изложения и терминологией на русском языке на рубеже 50—60-х годов. Во-вторых, с этой статьи Зинин применяет символы всех элементов, отвечающие их атомным весам, и поэтому его формулы больше уже не требуют модернизации.

[2] (К стр. 82). См. наст. том, стр. 49.

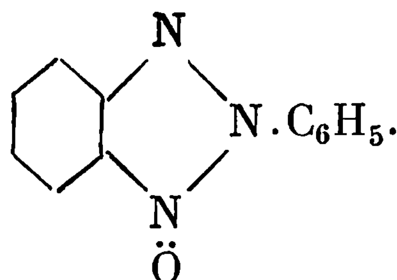
[3] (К стр. 82). В оригинале опечатка: «бензидом». Исправлено по параллельной публикации [16].

[4] (К стр. 82). «Мононитротела», полученные Лораном и Жераром (Герардом) при действии азотной кислоты на азобензол, представляют собою, по-видимому, 4- и 2-нитроазоксибензолы [*Бейльштейн*]. Это подтверждается и их элементным составом, определенным Зининым (см. стр. 84).

В приводимых ниже аналитических данных «С. С.» означает «кубические сантиметры».

[5] (К стр. 85). Термин «пай» широко применялся в русской химической литературе первой половины и середины XIX в., сначала как синоним термина «эквивалент» (в этом смысле его и применяет Зинин), а затем как синоним слова атом (у Бутлерова).

[6] (К стр. 86). Эта реакция даже рассматривалась как пример особого типа реакций восстановления [*Алексеев П.* О некоторых продуктах восстановления нитросоединений. СПб., 1864, с. 10, 13]. В действительности здесь образуется 2-фенил-бензотриазолоксид [*Бейльштейн*]



[7] (К стр. 87). Однако больше публикаций на эту тему у Зинина не было.

[8] (К стр. 87). В последующих работах Зинин не привел новых данных об этих двух продуктах восстановления его изонитроазоксибензола, и поэтому трудно судить, что они собой представляли.

18
О БЕНЗИЛЕ

[1] (К стр. 87). В этой статье встречается старый символ фосфора Ph.

[2] (К стр. 88). См. наст. том, стр. 88.

[3] (К стр. 88). То есть в бензиле имеются лишь атомы водорода, входящие в фенильные группы.

[4] (К стр. 89). Хлористый бензил — $C_6H_5COCl_2C_6H_5$.

[5] (К стр. 90). Вероятно, последнее соединение правильнее представить как NO_2Cl (нитронилхлорид) + HCl.

[6] (К стр. 91). Очевидно, имеется в виду реакция Канниццаро.

[7] (К стр. 91). Конечно, Зинин не мог знать, что соединение, которое он стремился получить, должно было бы содержать две гидроксильные группы при одном атоме углерода $C_6H_5COC(OH)_2C_6H_5$ и, следовательно, в момент своего образования отщеплять воду, оставляя вместо двух гидроксильных групп одну карбонильную. В присутствии едкой щелочи образующийся бензил распадается с образованием бензойнокислого калия.

19
О ВВЕДЕНИИ ВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

[1] (К стр. 91). См. наст. том, стр. 87.

[2] (К стр. 92). Маслородный газ = этилен.

[3] (К стр. 92). [*Kolbe H.* Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen, und die Umwandlung der Salicylsäure in Gallussäure.— Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 118, S. 122—124].

[4] (К стр. 92). См. наст. том, стр. 88.

[5] (К стр. 92). В оригинале: «ich muß daher zur Untersuchung der Umwandlungprodukte meine Zuflucht nehmen».

Не указание ли это на то, что ни в химической лаборатории Медико-хирургической академии, ни в лаборатории Петербургской Академии наук удовлетворительных условий для работы у Зинина не было?

[6] (К стр. 92). О «гидрогенизированном бензоине» см. стр. 96—97.

[7] (К стр. 93). Продукт восстановления бензальдегида по Зинину — гидробензоин (см. стр. 93 и сл.). При восстановлении бензойной кислоты по методу Кольбе образуются бензиловый спирт, смесь гидробензоинов (мезо- и рацемической форм) и тетрагидробензойной кислоты [*Бейльштейн*].

20

О ГИДРОБЕНЗОИНЕ, ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА ГОРЬКОМИНДАЛЬНОЕ МАСЛО

[1] (К стр. 93). См. наст. том, стр. 91.

[2] (К стр. 95). Гидробензоин = $C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$.

21

О ДЕЗОКСИДИРОВАННОМ БЕНЗОИНЕ, ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА БЕНЗОИН

[1] (К стр. 96). См. наст. том, стр. 91.

[2] (К стр. 97). Позднее Зинин это соединение стал называть дезоксибензоином. Его структурная формула $C_6H_5CH_2COC_6H_5$.

[3] (К стр. 98). При действии на дезоксибензоин брома, хлора и пятихлористого фосфора образуются продукты замещения в группе CH_2 дезоксибензоина водорода на галоген [*Бейльштейн*].

[4] (К стр. 99). Мононитробензойная кислота Зинина — это *п*-нитробензойная кислота.

[5] (К стр. 99). Зинин получил *п*-нитродезоксибензоин $C_6H_5CH_2COC_6H_5NO_2$ [*Бейльштейн*].

22

О НИТРОБЕНЗИЛЕ

[1] (К стр. 101). Зинин получил *п*-нитробензил $C_6H_5COCOC_6H_4NO_2$.

[2] (К стр. 103). Предполагалось, что формула азобензойной кислоты Зинина $HOOCC_6H_4N{=}NC_6H_4COOH$ [*Бейльштейн*], но потом выяснилось, что при этой реакции получается азоксибензол-4,4′-дикарбоновая кислота [*Black M. L., Smith H. A.* The alkaline cleavage of 4-nitrobenzol and 3,3′-dinitrobenzol.— J. Org. Chem., 1952, vol. 17, p. 1315—1319].

[3] (К стр. 104). Оксибензойная кислота Зинина оказалась бензойной кислотой [*Black M. L., Smith H. A.*— Ibid.].

[4] (К стр. 104). В соответствии со сказанным выше правая часть этого уравнения должна выглядеть так: $C_7H_4NKO_3+C_7H_5KO_2+H_2O$.

23

ЗАМЕТКА О ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА АЗОБЕНЗИД

[1] (К стр. 105). Формул азобензола и бензидина Зинин в этой заметке не приводит, но в том же 1860 г., к которому относится публикация заметки Зинина, появилось сообщение П. Гофмана (из лаборатории А. В. Гофмана), в котором приведены были доказательства того, что азобензол и бензидин должны иметь удвоенные формулы по сравнению с принимавшимися ранее. «Итак, бензидин — первичный амин, в котором атомная группа $C_{12}H_8$ ведет себя как двухатомный радикал»,— заключает свою статью автор [*Hofmann P. W.* Ueber Azobenzol und Benzidin.— Ann. Chem. Pharm., 1860, Bd. 115, S. 362—368].

В 1863 г. А. В. Гофман [*Hofmann A. W.* Sur l'hydrazobenzole, nouveau composé isomère de la benzidine.— Compt. rend., 1863, t. 56, p. 1110—1113] показал, что промежуточным продуктом при получении бензидина восстановлением азобензола является гидразобензол. Однако Гофман еще не догадывается, что переход от гидразобензола к бензидину сопровождается перегруппировкой. На ее возможность, по-видимому, впервые указал Кекуле в заключительной части 2-го тома своего учебника органической химии (1866 г.) и даже впервые обсудил (с позиции теории типов) возможный механизм такой перегруппировки. См. [*Алексеев П. П.* Азосоединения. Киев, 1867, с. 7].

24

НАБЛЮДЕНИЯ НАД БЕНЗОИНОМ

[1] (К стр. 106). [*Claus A.* Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung.— Ann. Chem. Pharm., 1866, Bd. 137, S. 92—105]. Продукт, полученный Клаусом, видимо, представляет собой симм. дифенилгликолят натрия [*Бейльштейн*].

[2] (К стр. 107). О получении лепидена («бесцветное тело») Зинин сообщает в следующей работе (стр. 108). К изучению реакции нитрования бензила он, по-видимому, не возвращался.

25(26)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОИНА

[1] (К стр. 108). См. наст. том, стр. 107.

[2] (К стр. 109). Лепиден = тетрафенилфуран.

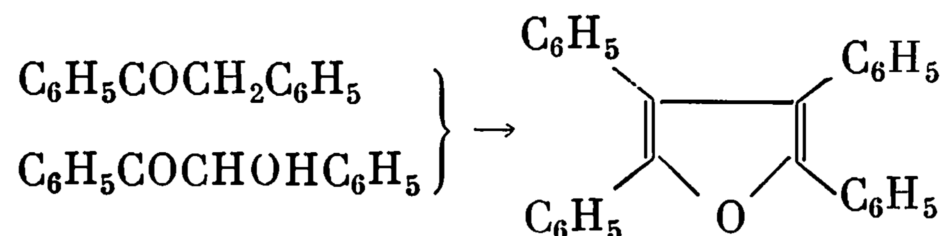
[3] (К стр. 111). Игольчатый оксилепиден = *цис*-дибензоилстильбен (см. примеч. 2 к стр. 130).

[4] (К стр. 112). Строение бромопроизводных, полученных Зининым, по-видимому, не установлено [*Данилов С. Н.*— Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 2971].

[5] (К стр. 112). Зинин правильно представлял себе этот процесс как диспропорционирование. Реакция подверглась недавно тщательному новому исследованию, при котором было установлено, что расплавленный бензоин в присутствии кислот диспропорционирует на бензил и дезоксибензоин, а в результате конденсации последнего с бензоином образуется лепиден:



$$2C_6H_5COCHOHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5 + C_6H_5COCH_2C_6H_5 + H_2O,$$



[*Halpern Y., Michman M., Patai S.* Organic reactions in melts and solids. Pt 1. The disoroportioation of benzoin and the formation of tetraphenylfuran.— J. Chem. Soc. B, 1966, N 2, p. 149—152].

Лепиден по методу Зинина получают и в наши дни [*Libert M., Caullet C.* Oxydation électrochimique du tétraphényl-2, 3, 4, 5-furane dans le nitrométhane.— Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 805—810].

27

О НЕКОТОРЫХ ФАКТАХ, ДОПОЛНЯЮЩИХ ИСТОРИЮ ТЕЛ СТИЛЬБЕНОВОГО РЯДА

[1] (К стр. 113). Такое название ряда дано было в статье Лорана, в которой он сообщил о первом получении стильбена [*Laurent A.* Mémoire sur la série stilbique.— Compt. rend., 1843, t. 16, p. 856—860].

[2] (К стр. 114). Эта впервые осуществленная Зининым реакция превращения *цис-* и *транс*-хлорстильбенов в толан представляет интерес и в наши дни [*Köbrich G.* Eliminierungen an Olefinen.— Angew. Chem., 1965, Jg. 77, S. 75—94].

[3] (К стр. 114). Смысл этой фразы (в немецком параллельном тексте то же самое) не вполне ясен, в частности из-за повторения в ней дважды слова «бензоин».

28

ЗАМЕТКА О ХЛОРОБЕНЗИЛЕ

[1] (К стр. 114). Ср. наст. том, стр. 113.

29

О ПАРА И БЕТАНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЕ

[1] (К стр. 115). Письменное сообщение адресовано Ф. Бейльштейну — одному из трех редакторов «Zeitschrift für Chemie». Возможно, что оно и не предназначалось самим Зининым для печати, так как служит, видимо, ответом на запрос Бейльштейна о природе полученной им *п*-нитробензойной кислоты. Последняя впервые была описана под именем нитродрациловой кислоты [*Wilbrand J., Beilstein E.* Ueber eine neue Reihe isomerer Verbindungen der Benzoëgruppe: Nitrodracylsäure und deren Derivate.— Ann. Chem. Pharm., 1863, Bd. 128, S. 257—273].

[2] (К стр. 115). См. наст. том, стр. 99.

30

О ПРОДУКТЕ ДЕЙСТВИЯ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА ГОРЬКОМИНДАЛЬНОЕ МАСЛО, СОДЕРЖАЩЕЕ ЦИАНОВОДОРОДНУЮ КИСЛОТУ

[1] (К стр. 115). Эта работа Зинина является хорошим примером его проверочных исследований, в результате которых он исправлял выводы, сделанные другими химиками. Кроме того, в этой работе Зинин впервые применяет структурные формулы, правда, в том, давно уже оставленном, виде, в котором их изображало большинство химиков того времени, и в частности А. М. Бутлеров.

[2] (К стр. 115). См. примеч. 3 к стр. 11.

[3] (К стр. 115). [*Winckler F. L.* Zusammensetzung und Constitution der Mandelsäure.— Ann. Pharm., 1836, Bd. 18, S. 319—327].

[4] (К стр. 115). [*Pelouze J., Liebig J.* Notices diverses... 13. Benzoate d'hydrure de benzoïle.— Ann. chim. phys., 1836, p. 113—163].

[5] (К стр. 115). [*Laurent A.* Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de benzoile.— Ann. chim. phys., 1837, t. 65, p. 192—203].

[6] (К стр. 115). [*Laurent A., Gerhardt Gh.* Recherches sur de nouvelles combinaisons de l'essance d'amandes amères.— Compt. rend. chim., 1850, p. 113–125].

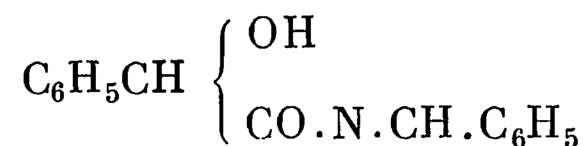
[7] (К стр. 117). Формобензоильная кислота = миндальная (оксифенилуксусная) кислота.

[8] (К стр. 117). Цианюр = цианид.

[9] (К стр. 119). В расчеты Зинина вкралась неточность; в результате получилось расхождение в данных о содержании бария (31,13 и 31,22%).

[10] (К стр. 119). О термине конституция см. примеч. 3 к стр. 67.

[11] (К стр. 119). Конституция (химическое строение) этого амида в реферате статьи Зинина [Jahresber., 1868, S. 628] была выражена формулой



$$C_6H_5CH \begin{cases} OH \\ CO.N.CH.C_6H_5 \end{cases}$$

Еще точнее современная формула:



$$C_6H_5.CH(OH).CO.N{:}CH.C_6H_5.$$

Об этой работе Зинина было сделано два сообщения на заседании Русского химического общества [45, 46]. Непонятен тот факт, что в сообщении от 11 сентября 1869 г. Зинин оставляет еще открытым вопросом о природе формобензиловой кислоты, тогда как уже в 1868 г. была опубликоована статья в Bulletin Академии, где о ней Зинин высказывает вполне определенное (и правильное) суждение, иллюстрированное своеобразной структурной формулой.

31

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЗОКСИБЕНЗОИНА

[1] (К стр. 120). [*Limpricht H., Schwanert H.* Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoin, $C_{14}H_{12}O$.— Ann. Chem. Pharm., 1870, Bd. 155, S. 59—77].

[2] (К стр. 122). Молекулярный вес бензамарона Зинин не определял, и он у него оказался вдвое завышенным (см. примеч. 6 к стр. 164).

[3] (К стр. 123). В статье об амаровой кислоте Зинин укажет на неточность, допущенную им при определении элементного состава этой кислоты (наст. том, стр. 151—152). Однако молекулярный вес амаровой кислоты также оказался завышенным почти вдвое: $C_{42}H_{38}O_5$ вместо правильного $C_{23}H_{22}O_3$ (см. примеч. 6 к стр. 164).

[4] (К стр. 124). Поскольку Зинин предполагает, что ангидрид амаровой кислоты образуется за счет двух ее молекул, а молекулярный вес этой кислоты был у него завышен почти вдвое, молекулярный вес ангидрида амаровой кислоты оказался завышенным почти вчетверо: $C_{81}H_{70}O_7$, вместо правильного $C_{23}H_{20}O_2$ (см. примеч. 6 к стр. 164). Эти ошибки в определении молекулярных весов типичны для сторонников берцелиусовских химических методов их определения, опирающихся лишь на аналогии и вероятные уравнения химических реакций.

[5] (К стр. 125). См. статью об амаровой кислоте (стр. 151 и сл.).

31а

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕПИДЕНА

[1] (К стр. 125). Очевидно, что эта заметка воспроизводит содержание сообщения Зинина на заседании Русского химического общества [48] и поэтому не была параллельно опубликована в изданиях Академии. Это подтверждается также и совпадением текста этой заметки с текстом отчета о заседании в Z. Chem., на который Зинин впоследствии и сошлется (наст. том. стр. 138).

[2] (К стр. 126). Двуоксилепиден = фенилтрибензоилметан = $C_6H_5C(COC_6H_5)_3$.

[3] (К стр. 126). Таким образом, Зинин сделал правильный шаг к расшифровке строения двуоксилепидена.

[4] (К стр. 127). См. наст. том, стр. 122.

33(32)

ДЕЙСТВИЕ ЦИНКА НА НЕКОТОРЫЕ ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

[1] (К стр. 127). См. наст. том, стр. 113.

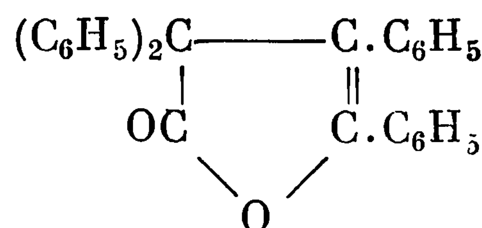
[2] (К стр. 128). Зинин имел дело с двумя геометрическими изомерами дихлорстильбена $C_6H_5CCl:CClC_6H_5$.

35(34)

ОБ ОКСИЛЕПИДЕНЕ

[1] (К стр. 128). См. наст. том, стр. 108.

[2] (К стр. 130). Игольчатый оксилепиден Зинина — это *цис*-форма, а октаэдрический — *транс*-форма дибензоилстильбена. Пластинчатый оксилепиден — это тетрафенилкротонолактон



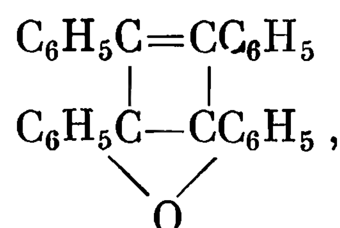
Термическая изомеризация *цис*-дибензоилстильбена в этот лактон, впервые наблюдавшаяся Зининым [49], является общим свойством *цис*-дибензоилалкенов и первым примером общей для гетеротриенов реакции — перециклической трансформации в пятичленные гетероциклы [*Lahiri S., Darbal V., Mahajan M. P., George M. V.* Thermal and electron-impact transformation of *cis*-1,2-dibenzoylalkenes.— Tetrahedron, 1977, vol. 33, p. 3247—3260].

[3] (К стр. 132). Получаемое таким образом соединение, однако, не может называться изолепиденом, так как в действительности ему отвечает формула $C_{27}H_{20}O = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ [*Бейльштейн*].

[4] (К стр. 133). [*Dorn J.* Ueber das Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden.— Ann. Chem. Pharm., 1870, Bd. 153, S. 349—358].

[5] (К стр. 133). Тионессаль = тетрафенилтиофен.

[6] (К стр. 133). Химики не имели еще представления о строении лепидена и оксилепидена — группы ОН в них нет. Впрочем, Дорн приписал лепидену формулу



а оксилепиден у него отличается лишь тем, что вместо одного атома кислорода в формулу включены два («перекисных») атома (OO).

35а

ЗАМЕТКА О БЕНЗОИНЕ

[1] (К стр. 134). Эта заметка, очевидно, представляет текст сообщения Зинина на заседании Русского химического общества [50].

[2] (К стр. 134). См. примеч. 1 к стр. 115.

37(36)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИЛЕПИДЕНА

[1] (К стр. 135). Хотя статьи [36] и [37] тождественны по содержанию, они несколько отличаются по названию. Назвать настоящую статью «О некоторых производных лепидена» в ЖРХО не представлялось, видимо, удобным, так как под таким названием была уже опубликована заметка Зинина [31а]. Следующая статья [39] является поэтому непосредственным продолжением статьи [37], а не [31а], как это можно было бы полагать по ее названию.

[2] (К стр. 136). О том, что здесь Зинин наблюдал изомеризацию *транс*-дибензоилстильбена в лактон (ср. примеч. 2 к стр. 130), см. [*Dittmar D. C., Levy G. C., Kahl-*

mann G. E. A new mode of decomposition of an episulfone. Pyrolisis of the episulfone of *cis*-dibenzoylstilbene. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 2097—2101].

[3] (К стр. 136). См. наст. том, стр. 117.

[4] (К стр. 136). «Оводороденному оксилепидену» Зинина приписывается формула $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$ [*Данилов С. Н.*].

[5] (К стр. 138). См. наст. том, стр. 125—126.

[6] (К стр. 141). См. наст. том, стр. 120—121.

[7] (К стр. 142). О природе полученных Зининым галогенопроизводных см. примечания к следующей статье.

39(38)

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕПИДЕНА
(статья вторая)

[1] (К стр. 143). См. наст. том, стр. 108.

[2] (К стр. 143). Двубромлепиден = $C_{28}H_{18}OBr_2$.

[3] (К стр. 143). Бибромоксилепиден (иглистый) с т. пл. 222° С = дибромдибензоилстильбен $C_{28}H_{18}O_2Br_2$.

[4] (К стр. 143). Двубромоксилепиденовая кислота = x, x-дибром-$\alpha\alpha\beta$-трифенил-β-бензоилпропановая кислота $C_{28}H_{20}O_3Br_2$.

[5] (К стр. 143). Гидробибромоксилепиден = дибром-($\alpha\delta$-диоксо-$\alpha\beta\gamma\delta$-тетрафенил)-бутан.

[6] (К стр. 144). Игольчатый бихлороксилепиден и другие хлорпроизводные, о которых пойдет речь ниже, представляют собою аналоги вышеупомянутых бромпроизводных.

[7] (К стр. 145). В публикуемом русском тексте статьи Зинина здесь вкралась какая-то ошибка. В переводе с французского [38, с. 70] это место читается так: «...при сильном вскипании, отчасти обязанном выделению хлористоводородной кислоты; после этого весь лепиден растворяется, но вскоре в жидкости начинают образовываться игольчатые кристаллы оксилепидена в количестве, отвечающем взятому для реакции лепидену».

40

ОБ ИЗОЛЕПИДЕНЕ

[1—2] (К стр. 146). Как указано в примеч. 3 к с. 132, в действительности «изолепиден» не является изомером лепидена.

[3] (К стр. 147). Бигидризолепиден Зинина является продуктом присоединения водорода по двойной связи к «изолепидену», т. е. $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)COC_6H_5$.

[4] (К стр. 148). Квадригидризолепиден возникает, вероятно, в результате превращения группы CO в бигидризолепидене в группу CHOH [*Бейльштейн*].

[5] (К стр. 149). Что собою представляет «оксизолепиден» Зинина, с определенностью не установлено. Предполагается, что это продукт присоединения атома кислорода по двойной связи «изолепидена» с образованием эпоксипроизводного [*Бейльштейн*].

[6] (К стр. 150). Что представляет собою «изомер оксизолепидена», также, по-видимому, не установлено.

42(41)

О КИСЛОТЕ АМАРОВОЙ И ЕЕ ГОМОЛОГАХ

[1] (К стр. 151). См. оценку этой работы Зинина Бутлеровым (наст. том, стр. 207).

[2] (К стр. 151). См. наст. том, стр. 120.

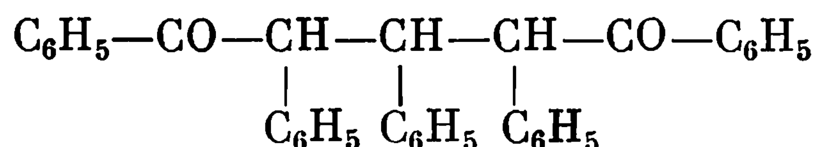
[2a] (К стр. 153). См. наст. том, стр. 123 и сл.

[3] (К стр. 154). Хлористый известковий = хлористый кальций.

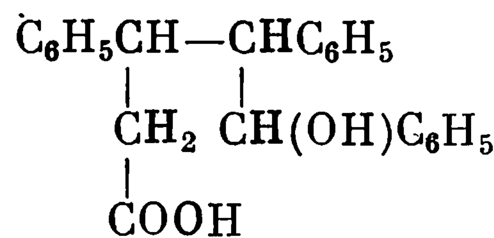
[4] (К стр. 155). Росноладанные соли = соли бензойной кислоты.

[5] (К стр. 156). Формулы гидрата кислоты (водной кислоты) и солей Зинин изображает «по старинке» (см. примечание 3 на стр. 220).

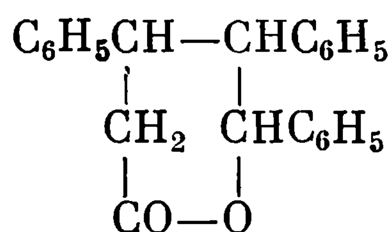
[6] (К стр. 164). Реакции, описанные Зининым, и продукты, им полученные, подверглись многочисленным исследованиям другими химиками [*Данилов С. Н.* — Там же, с. 2367—2370]. При этом оказалось, что молекулярный вес бензамарона у Зинина завышен вдвое (т. е. он пользовался фактически четырехобъемной формулой этого вещества), амаровой кислоты — почти вдвое, то же относится к «изобутиламаровой кислоте», неточным оказался и элементный состав пирамаровой кислоты. Эти соединения имеют следующее строение:



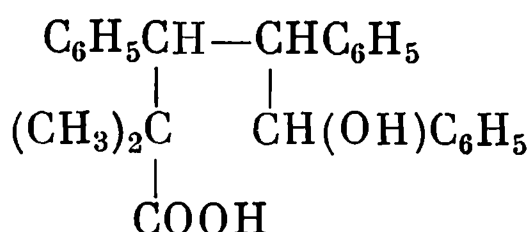
бензамарон — продукт конденсации бензальдегида с двумя молекулами дезоксибензоина



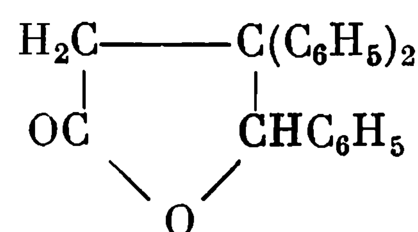
амаровая кислота



«ангидрид» амаровой кислоты



«изобутиламаровая» кислота



пирамаровая кислота

43

ЗАМЕТКА О БЕНЗОИНЕ̂

[1] (К стр. 165). В этой заметке Зинин как бы торопится подытожить, хотя и очень бегло, результаты своих исследований бензоина и его производных, как это сделано им в другой, более ранней, работе (наст. том, стр. 134). Нельзя не отметить верности Зинина избранной им тематике: его первая работа связана была с бензоином, немало исследований превращений этого соединения он провел затем, и последняя его заметка, доложенная Петербургской Академии наук 4 декабря 1879 г. за два месяца до смерти, посвящена той же тематике. На прилагаемой схеме (составлена К. Н. Зелениным) показано «бензоиновое древо», созданное трудами Зинина (в квадратных скобках — номера работ Зинина в Библиографии).

Приложение I

Н. Н. Зинин

ВЗГЛЯД НА СОВРЕМЕННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ [8]

[1] (К стр. 166). Зинин в своей речи решительно подчеркивает практическое значение (органической) химии «как для физиологии растений, так и для всех отраслей сельского хозяйства» (стр. 173) и для объяснения жизненных процессов в организмах животных, человека, в частности для правильного понимания процессов питания. В то время это направление начал горячо пропагандировать Либих, выпустивший в 1840 г. свою знаменитую книгу «Химия в применении к земледелию и физиологии». Подобно Либиху, Зинин обрушивается в своей речи на натурфилософские попытки навязать природе и ввести в науку различные «законы», не имеющие опыт-

ной основы и полученные умозрительным путем. Начало современной эпохи в развитии химии Зинин датирует с введения в лабораторный обиход весов, потому что, опираясь на количественные данные, полученные с их помощью, химики могли развивать методы химического анализа, составляющего «основание всякого химического исследования, начало химических знаний» (стр. 169).

Содержание этой речи Зинина гораздо ближе соответствует не его официальной должности в Казанском университете — профессора технологии, вследствие чего он обязан был читать этот предмет студентам камерального (хозяйственного) отделения юридического факультета, а его будующей деятельности на кафедре химии Медико-хирургической академии в Петербурге, куда он перешел через полгода после этой речи.

[2] (К стр. 167). Вероятно, выше под динамической системой имеется в виду система Бошковича. Г. Стеффенс (1773—1845), норвежский геолог и минералог, долгое время преподававший в германских университетах, первым из естествоиспытателей примкнувший к Шеллингу. Г. А. Реймер (1776—1842) — немецкий издатель философской и естественнонаучной литературы.

[3] (К стр. 167). В оригинале ошибочно «предками».

[4] (К стр. 168). То есть эксперимента.

[5] (К стр. 169). Однако, как это можно увидеть на многих примерах из предшествующих статей Зинина, решающее значение, придававшееся данным весового анализа, приводило при господстве теории радикалов к тому, что, например, одно вещество рассматривалось как состоящее из набора других веществ (реальных и гипотетических), если между ними имелось лишь совпадение по элементному составу.

[6] (К стр. 169). Под «постоянной единицей веса тела» подразумевается его атомный или молекулярный вес.

[7] (К стр. 169). Работы Шевреля относятся к 1813—1823 гг. Их результаты он подытожил в монографии: [*Chevreul E.* Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. P., 1823].

[8] (К стр. 170). «Безорудной природы», т. е. неорганической природы, отсюда «химия безорудных тел» — неорганическая химия.

[9] (К стр. 170). Прозябает = произрастает.

[10] (К стр. 172). Горькозем = магнезия (MgO).

[11] (К стр. 173). Вероятно, надо читать «неделимого организма».

[12] (К стр. 173). «Творог» (у других русских авторов «творожина») — казеин.

[13] (К стр. 176). См. примеч. 18 к стр. 20.

Приложение II

А. П. Бородин и А. М. Бутлеров

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН. ВОСПОМИНАНИЯ О НЕМ И БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

[1] (К стр. 181). Эти, казалось бы, общепризнанные данные о дате и месте рождения Зинина теперь, однако, представляются сомнительными. Во-первых, обнаружена рукопись автобиографии Н. Н. Зинина (автограф), в которой указано, что он родился в 1810 г. в г. Пензе, а во-вторых, в одном из послужных списков Зинина, составленных до его возвращения в Казань в 1841 г., указан его возраст, согласно которому дату его рождения также надо отнести к более раннему времени, чем это принято [*Быков Г. В.* Казанская школа химиков-органиков.— В кн.: Исследования по истории органической химии. М.: Наука, 1980, с. 258].

[2] (К стр. 183). Историкам науки еще предстоит отыскать более достоверные данные о пребывании Зинина в Саратове и его обучении в местной гимназии, чем эти воспоминания его товарища о событиях пятидесятилетней давности. Даже в собственных *воспоминаниях* Бутлерова, как будет видно далее, не все полностью убедительно.

[3] (К стр. 184). Во 2-м разряде физико-математического факультета в 1831 г. было девять студентов, включая Зинина [*Быков Г. В.*— Там же].

[4] (К стр. 185). «В Гиссене имеет значение только истина».

[5] (К стр. 185). См. наст. том, стр. 9.

[6] (К стр. 186). Относительно названия докторской диссертации Зинина см. примеч. 1 к стр. 15. Обстоятельства пребывания Зинина в Петербурге (сдача экзаменов, подготовка диссертации, отзыв на нее, защита) только недавно стали известны из архивных документов [*Быков Г. В.*— Там же.].

[7] (К стр. 186). Видимо, назначение Зинина на кафедру химической технологии побудило его еще в 1841 г. искать места в Харьковском университете, а в 1847 г. перейти на кафедру физики и химии Медико-хирургической академии.

[8] (К стр. 189). Перечисленные вещества в то время выделяли из природных продуктов, так, например, изатин был получен только в 1840 г. как один из продуктов окисления индиго.

[9] (К стр. 189). Видимо, память здесь изменила Бутлерову. Согласно расписанию занятий в Казанском университете за те годы, Зинин читал технологию студентам 2-го курса камерального (хозяйственного) отделения юридического факультета, а не студентам-математикам, в то же время студентам 2-го курса математического и естественного разрядов физико-математического факультета он читал органическую химию, тогда как Клаус читал на 1-м курсе тех же разрядов неорганическую химию.

[10] (К стр. 190). Специалист по жесткокрылым насекомым.

[11] (К стр. 192). В действительности, как видно по работам Зинина казанского периода, в 40-х годах он придерживался системы атомных весов (и соответствующих знаков) Берцелиуса и лишь с начала 50-х годов перешел к гмелиновским эквивалентам, которые составил в 1860 г.— в год, когда состоялся Международный конгресс химиков в Карлсруэ (в котором принимал участие от России и Зинин, о чем Бородин и Бутлеров не упоминают), в связи с которым многие химики отказались от применения в своих работах системы эквивалентов.

[12] (К стр. 192). Это хорошо видно из лекционных курсов органической химии Зинина, где он выступает как сторонник теории типов, в то же время применяя эквивалентные веса элементов, что делал и сам Жерар в своем «Курсе органической химии» (1853—1856), вызывая справедливый упрек в непоследовательности.

[13] (К стр. 192). Магистерская диссертация Бутлерова (1851) «Об окислении органических соединений» [*Бутлеров А. М.* Соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 451—501] показывает, что он в то время придерживался теории радикалов в той модификации, которая ей была придана К. Лёвихом в его двухтомном «Курсе органической химии».

[14] (К стр. 193). См. также примеч. 2 к стр. 66.

[15] (К стр. 193). Так как книга Лорана вышла в 1854 г., Бутлеров именно в этом году и посетил Зинина в Петербурге, куда он поехал из Москвы перед защитой докторской диссертации [*Фигуровский Н. А., Быков Г. В., Ушакова Н. Н.* О защите А. М. Бутлеровым докторской диссертации в Московском университете.— Вестник МГУ, 1951, № 8, с. 137—147].

[16] (К стр. 193). См. наст. том, стр. 66.

[17] (К стр. 196). Еще в речи Зинина «Взгляд на современное направление органической химии» (1847) достаточно ясно проглядывает основа такого подхода (см. наст. том, стр. 166).

[18] (К стр. 196). В. Ф. Петрушевский и Н. Н. Зинин тогда ставили совместные опыты по применению нитроглицерина как взрывчатого вещества [*Авербух А. Я.* О работах Н. Н. Зинина по нитроглицерину.— Вопросы истории естествознания и техники, вып. 15, 1963, с. 112—121].

[19] (К стр. 197). Эолипил = спиртовая паяльная лампа.

[20] (К стр. 201). Синеродоводород = циановодород.

[21] (К стр. 202). По новой терминологии «аминопроизводные» (см. примеч. 20 к стр. 21).

[22] (К стр. 202). Journal für praktische Chemie. См. «Библиографию трудов Н. Н. Зинина» в настоящем томе.

[23] (К стр. 203). Заметка Зинина об искусственном получении горчичного масла появилась в 1855 г. Далее в нескольких случаях Бутлеров также неточно датирует публикацию работ Зинина. Действительные даты приведены в скобках ⟨ ⟩.

[24] (К стр. 204). См. примеч. 6 к стр. 86.

[25] (К стр. 206). Имеется в виду статья «О некоторых производных дезоксибензоина» [30].

[26] (К стр. 206). См. примеч. 1 к стр. 125.

[27] (К стр. 207). См., однако, примеч. 6 к стр. 164.

[28] (К стр. 209). [⟨*Hofmann A. W.*⟩ Ber., 1880, **Jg. 13**, S. 449—450.].

А. Е. Порай-Кошиц

НАУЧНОЕ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТ Н. Н. ЗИНИНА ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

[1] (К стр. 210). Доклад А. Е. Порай-Кошица публикуется здесь не полностью — опущена часть, в которой автор дает длинный список производных анилина и нафтиламина, имевших или имеющих значение для химии красителей.

[2] (К стр. 212). См. примеч. 17 к стр. 41.

[3] (К стр. 212). [*Hofmann A. W.* Chemische Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlen—Theeröl. — Ann. Chem. Pharm., 1843, Bd. 47, S. 37—87].

[4] (К стр. 212). См. примеч. 3 к стр. 33.

[5] (К стр. 212). Исправлена неточность в дате получения бензола Фарадеем (у Порай-Кошица —1812 г.). Указание на источник светильного газа также требует уточнения. См. [*Быков Г. В.* История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 93].

[6] (К стр. 213). См. примеч. 4 к стр. 49.

[7] (К стр. 213). См. наст. том, стр. 105.

[8] (К стр. 213). См. наст. том, стр. 62.

[9] (К стр. 214). Точнее — Натансон был профессором Варшавской главной школы, существовавшей до открытия Варшавского университета в 1869 г.

[10] (К стр. 215). Здесь и после следующего абзаца опущена часть доклада А. Е. Порай-Кошица (Усп. химии, с. 98—107), о которой упомянуто в примеч. 1.

Г. В. БЫКОВ

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ Н. Н. ЗИНИНА

До сих пор наиболее полный список трудов Н. Н. Зинина был опубликован в книге Н. А. Фигуровского и Ю. И. Соловьева *. По сравнению с этим списком настоящая библиография уточнена в результате ознакомления с работами Н. Н. Зинина de visu и в значительной мере пополнена. В нашей библиографии оригинальпые сообщения по химии выделены в раздел «Исследования». Под одним номером сгруппированы в хронологическом порядке оригинальная статья, ее перепечатки (обозначение «То же»), переводы («Перев.») и рефераты («Реф.»). Заглавия переводов и рефератов приводятся в том случае, если они отличаются от названия оригинальной статьи. Если Н. Н. Зинин публиковал две тождественные по содержанию статьи на различных языках, каждая из статей дана под отдельным номером. Следующий раздел библиографии — «Сообщения на заседаниях Русского химического общества». Отчеты об этих заседаниях публиковались не только в «Журнале Русского химического общества», но и в «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» (с 1869 г.) и в «Bulletin d la Société chimique de Paris» (с 1875 г.), а также в «Zeitschrift für Chemie» (до 1872 г., когда этот журнал прекратил свое существование). Перечисленные три журнала имели в России своих корреспондентов из числа членов Русского химического общества. Иногда только из отчетов, опубликованных в иностранных журналах, можно установить тему и дату сообщения Зинина на заседании Русского химического общества, тогда как в журнале этого общества указаний на это нет. Дополнительно в библиографии приводятся сведения о рефератах сообщений Зинина в «Journal of the Chemical Society (London)» — еще одном из важнейших химических журналов того времени.

В литературе, в том числе у самого Зинина, можно встретить ссылки на рефераты его работ в химических ежегодниках «Jahresberichte», которые в разные годы издавали Берцелиус, Либих и Копп и их преемники. Поэтому в библиографии нашли отражение и рефераты в этих ежегодниках.

Кроме двух названных разделов, в Библиографии имеется еще раздел, посвященный отчетам и отзывам, и раздел, в котором дан список литографированных лекций Н. Н. Зинина по химии в Медико-хирургической академии, записанных и изданных его слушателями.

Встречающиеся в библиографии даты даны по старому стилю.

ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Beiträge zur Kenntnis einiger Verbindungen aus der Benzoylreihe.— Ann. Pharm., 1839, Bd. 31, S. 329—332.
Перев.— К изучению некоторых соединений бензоильного ряда.— Наст. том, стр. 9.

* *Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И.* Николай Николаевич Зинин. Биографический очерк. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 171—176.

2. Ueber einige Zerzetzungsprodukte des Bittermandelöls.— Ann. Chem. Pharm., 1840, Bd. 34, S. 186—192.
   Перев.— О некоторых продуктах разложения горькоминдального масла.— Наст. том, стр. 11.
3. Изыскания над телами бензоильного ряда.— Уч. зап. Казанск. ун-та, 1840, кн. 2, с. 95—100.
4. О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому роду. Рассуждение Николая Зинина, написанное для получения степени доктора естественных наук. СПб., 1841. 40 с.
   То же.— Наст. том, стр. 15.
5. Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure. (Lu le 18 mars 1842) *.— Bull., 1842, t. 10, col. 273—285.
   То же.— J. prakt. Chem., 1842, Bd. 27, S. 140—153.
   Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1842, Bd. 44, S. 283, 287; Jahresber., 1844, Jg. 23, S. 545—550; 1846, Jg. 25, S. 541—543.
   Перев.— Описание некоторых новых органических оснований, полученных при действии сероводорода на соединения углеводородов с азотноватой кислотой.— Усп. химии, 1943, т. 12, в. 2, с. 110—117.
   Перев.— Наст. том, с. 33.
6. Uber die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper und die copulierten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen. (Lu le 5 avril 1844).— Bull., 1845, t. 3, col. 129—138.
   То же.— J. prakt. Chem., 1844, Bd. 33, S. 29—38.
   Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1844, Bd. 52, S. 361—362; Jahresber., 1846, Jg. 25, S. 826—827.
   Перев.— О продуктах реакции сернистого аммония с некоторыми органическими веществами и о копулированных кислотах соединений хлорнафталина.— Усп. химии, 1943, т. 12, вып. 2, с. 118—124.
   Перев.— О продуктах действия сернистого аммония на некоторые органические тела и о сочетанных кислотах соединений хлора с нафталином.— Наст. том, с. 42.
7. Ueber das Azobenzid und die Nitrobenzinsäure. (Lu le 6 juin 1845).— Bull., 1845, t. 4, col. 273—286.
   То же.— J. prakt. Chem., 1845, Bd. 36, S. 93—107.
   Ред.— Jahresber. (Berz.), 1847, Jg. 26, S. 593—598, 809—811; Jahresber. (Lieb.), 1849, S. 449.
   Перев.— Об азобензиде и нитробензиновой кислоте.— Усп. химии, 1943, т. 12, вып. 2, с. 125—133.
   Перев.— Наст. том, с. 49.
8. Взгляд на современное направление органической химии. Речь о. профессора Н. Зинина, произнесенная при торжественном собрании в Имп. Казанском университете 8 июня 1847 года.— В кн.: Обозрение преподавания и речи Казанского университета за 1847/1848 уч. год. Казань, 1847.
   То же.— ⟨Отдельное издание⟩. Казань, тип. Ун-та, 1847. 25 с.
   То же.— В кн.: Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И. Николай Николаевич Зинин. Биографический очерк / Под ред. А. Е. Арбузова. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 183—197.
   То же.— В кн.: Избранные произведения русских естествоиспытателей первой половины XIX века / Под ред. Г. С. Васецкого и С. Р. Микулинского. М.: Соцэкгиз, 1959, с. 403—414.
   То же.— Наст. том, с. 166.
9. Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföl's auf die organischen Basen. (Lu le 30 avlil 1852).— Bull., 1852, t. 10, col. 346—349.
   То же.— Mél. phys. chim., 1852, t. 1, p. 392—396.

---

* Доклад об этой работе Зинина в Физико-математическом отделении Петербургской Академии наук нашел отражение в пространном реферате в «Отечественных записках» (1842, т. 23, № 8, Смесь, с. 73—74).

То же.— J. prakt. Chem., 1852, Bd. 57, S. 173—178.
То же.— Ann. Chem. Pharm., 1852. Bd. 84, S. 346—349; (по Bull., col. 348—349); Ibid., 1853, Bd. 85, S. 328—329.
Реф.— Jahresber., 1852, S. 627—629, 646—647.
Перев.— О действии эфирного горчичного масла на органические основания.— Наст. том, с. 60.

10. Ueber die Anisaminsäure. (Lu le 16 décembre 1853).— Bull., 1854, t. 12, col. 236—240.
То же.— Mél. Phys. chim., 1856, t. 2, p. 5—9.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1854, Bd. 92, S. 327—329; Jahresber., 1854, S. 418—420.
Перев.— Об анисаминовой кислоте.— Наст. том, с. 63.

11. Ueber die copulirten Harnstoffe. (Lu le 3 février 1854).— Bull., 1854, t. 12, col. 281—287.
То же.— Mél. phys. chim., 1856, t. 2, p. 71—80.
То же.— J. prakt. Chem., 1854, Bd. 62, S. 355—365.
Реф.— Ann. chim. phys., 1855. t. 44, p. 57—60; Jahresber., 1854, S. 678—680.
Перев.— О сочетанных мочевинах.— Наст. том, с. 66.

12. Ueber die künstliche Bildung von ätherischem Senföl. (Lu le 12 janvier 1855).— Bull., 1855, t. 13, col. 288.
То же.— Mél. phys. chim., 1856, t. 2, p. 212.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1855, Bd. 95, S. 128; Jahresber., 1855, S. 616—617.
Перев.— Об искусственном получении эфирного масла.— Наст. том, с. 72.

13. Ueber einige neue Körper aus der Propylenylreihe. (Lu le 16 février 1855).— Bull., 1855, t. 13, col. 360—363.
То же.— Mél. phys. chim., 1856, t. 2. p. 285—289.
То же.— J. prakt. Chem., 1855, Bd. 65, S. 269—274.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1855, Bd. 96, S. 361—364; Jahresber., 1855, S. 618—620.
Перев.— О некоторых новых телах пропиленильного ряда.— Наст. том, с. 73.

14. Ueber die Copulation des Benzoins mit Säuregruppen. (Lu le 12 décembre 1856).— Bull., 1857, t. 15, col. 281—287.
То же.— Mél. phys. chim., 1859, t. 3, p. 69—76.
То же.— J. prakt. Chem., 1857. Bd. 71, S. 228—235.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1857, Bd. 104, S. 116—121; Jahresber., 1857, S. 472—475.
Перев.— О сочетании бензоина с кислотными группами.— Наст. том, с. 76.

15. Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins. (Lu le 4 décembre 1857).— Bull., 1858, t. 16, col. 282—284.
То же.— Mél. phys. chim., 1859, t. 3, p. 302—305.
То же.— J. prakt. Chem., 1858, Bd. 74, S. 376—379.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1858, Bd. 108, S. 228—230; Jahresber., 1858, S. 355—356.
Перев.— О некоторых производных нафталидина.— Наст. том, с. 80.

16. Ueber einige Derivate des Azoxybenzid's. (Lu le 25 novembre 1859).— Bull., 1860, t. 1, col. 418—425.
То же.— Mél. phys. chim., 1861, t. 4, p. 99—112.
То же.— J. prakt. Chem., 1860, Bd. 79, S. 456—465.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1860, Bd. 114, S. 217—227; Jahresber., 1860, S. 108—111.

17. О некоторых продуктах разложения азоксибензида.— Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, 1860, т. 3, с. 97—108.
То же.— Наст. том, с. 82.

18. Über das Benzil. (Lu le 16 novembre 1860).— Bull., 1861, t. 3, col. 68—74.
То же.— Mél. phys. chim., 1861, t. 4, p. 607—614.
То же.— J. prakt. Chem., 1861, t. 82, S. 446—452.
Реф.— Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 119, S. 177—179; Ztschr. Chem., 1861, Bd. 4, S. 263—264; Jahresber., 1861, S. 296—298.
Перев.— О бензиле.— Наст. том, с. 87.

19. Über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen. (Lu le 19 avril 1861).— Bull., 1861, t. 3, col. 529—531.
То же.— Mél. phys. chim., 1861, t. 5, p. 1—4.

То же.— J. prakt. Chem., 1861, Bd. 84, S. 15—18.
То же.— Ann. Chem. Pharm., 1861, Bd. 119, S. 179—182.
Перев.— О гидробензоине, продукте действия водорода на горькоминдальное
Реф.— Ztschr. Chem., 1861, Bd. 4, S. 412—414; Jahresber., 1861, S. 406—407.

20. Über das Hydrobenzoin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Bittermandelöl. (Lu le 20 décembre 1861).— Bull., 1862, t. 5, col. 21—25.
То же.— Mél. phys. chim., 1864, t. 5, p. 175—180.
То же.— J. prakt. Chem., 1862, Bd. 85, S. 419—423.
То же.— Ann. chem. Pharm., 1862, Bd. 123, S. 125—129.
Реф.— Ztschr. Chem., 1862, Bd. 5, S. 585—589; Jahresber., 1862, S. 265—266.
Перев.— О гидробензоине, продукте действия водорода на горькоминдальное масло.— Наст. том, с. 93.

21. Über desoxydirtes Benzoin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoin. (Lu le 5 décembre 1862).— Bull., 1863, t. 5, col. 529—534.
То же.— Mél. phys. chim., 1864, t. 5, p. 424—431.
То же.— J. prakt. Chem., 1863, Bd. 89, S. 88—93.
То же.— Ann. Chem. Pharm., 1863, Bd. 126, S. 218—224.
Реф.— Jahresber., 1862, S. 264—265; Ztschr. Chem., 1862, Bd. 5.
Перев.— О дезоксидированном бензоине, продукте действия водорода на бензоин.— Наст. том, с. 96.

22. Über das Nitrobenzil. (Lu le 27 novembre 1863).— Bull., 1864, t. 7, col. 61—68.
То же.— Mél. phys. chim., 1864, t. 5, p. 629—639.
То же.— J. prakt. Chem., 1864, Bd. 91, S. 272—279.
То же.— Ann. Chem. Pharm., 1864 u. 1865, Suppl. Bd. 3, S. 153—162.
Реф.— Ztschr. Chem., 1864, Bd. 7, S. 297—304; Jahresber., 1864, S. 355—357.
Перев.— О нитробензиле.— Наст. том, с. 99.

23. Notiz über Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid. (Lu le 3 novembre 1864).— Bull., 1865, t. 8, col. 173.
То же.— Mél. phys. chim., 1866, t. 6, p. 170.
То же.— J. prakt. Chem., 1865, Bd. 94, S. 314.
То же.— Ann. Chem. Pharm., 1866, Bd. 137, S. 376.
Реф.— Jahresber., 1864, S. 438.
Перев.— Заметка о действии соляной кислоты на азобензид.— Наст. том, с. 105.

24. Beobachtungen über Benzoin. (Lu le 8 mars 1866).— Bull., 1866, t. 10, col. 153—156.
То же.— Mél. phys. chim., 1866, t. 6. p. 692—696.
То же.— J. prakt. Chem., 1866, Bd. 98, S. 495—499.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1866, Bd. 2, S. 343—344; Jahresber., 1866, S. 354—355.
Перев.— Наблюдения над бензоином.— Наст. том, с. 105.

25. Über einige Derivate von Benzoin. (Lu le 20 décembre 1866).— Bull., 1867, t. 11, col. 151—158.
То же.— Mél. phys. chim., 1868, t. 7, p. 179—189.
То же.— J. prakt. Chem., 1867, Bd. 101, S. 160—167.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1867, Bd. 3, S. 313—315; Jahresber., 1867, S. 416—418.
Перев.— О некоторых производных бензоина.— Наст. том. с. 108.

26. Sur la benzoïne et ses dérivés.— Compt. rend., 1867, t. 65, p. 64—67.
То же.— Ann. chim. phys., 1867, t. 12, p. 111—116.

27. Sur quelques faits servant à complèter l'histoire des corps de la série stilbique.— Compt. rend., 1868, t. 67, p. 720—721.
Перев.— Ueber einige Thatsachen zur Vervolständigung der Kenntniss der Körper des Stilbilreihe.— Ann. Chem. Pharm., 1869, Bd. 149, S. 374—376.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1868, Bd. 4, S. 718; Jahresber., 1868, S. 483—484.
Перев.— О некоторых фактах, дополняющих историю тел стильбенового ряда.— Наст. том, с. 113.

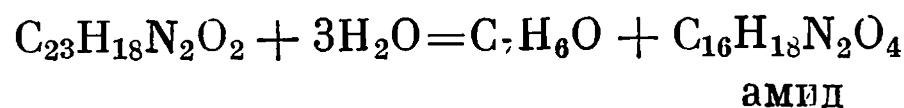
28. Notice sur le chlorobenzile. (Lu le 19 mars 1868).— Bull., 1868, t. 13, col. 32.
То же.— Mél. phys. chim., 1868, t. 7, p. 772.
Перев.— Заметка о хлоробензиле.— Наст. том, с. 114.

29. Über Para- und Betanitrobenzoësäure.— Ztschr. Chem. N. F., 1868, Bd. 4, S. 563.
Реф.— Jahresber., 1868, S. 550.

Перев.— О пара- и бетанитробензойной кислоте.— Наст. том, с. 115.
30. Sur un produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes ameres contenant l'acide cyanhydrique. (Lu le 25 juin 1868).— Bull., 1868, t. 13, col. 168—174.
То же.— Mél. phys. chim., 1868, t. 7, p. 841—850.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1868, Bd. 4, S. 709—710; Jahresber., 1868, S. 624—628.
Перев.— О продукте действия хлороводородной кислоты на горькоминдальное масло, содержащее циановодородную кислоту.— Наст. том, с. 115.
31. Sur quelques dérivés de la désoxybenzoine. (Lu le 30 juin 1870).— Bull., 1871, t. 15, col. 340—347.
То же.— Mél. phys. chim., 1873, t. 8, p. 369—379.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1871, Bd. 7, S. 127—128; J. Chem. Soc., 1871, vol. 24, p. 539—540; Jahresber., 1870, S. 586—587.
Перев.— О некоторых производных дезоксибензоина.— Наст. том, с. 120.
31а. О некоторых производных лепидена.— ЖРХО, 1871, т. 3, с. 264—266.
То же.— Наст. том, с. 125.
32. L'action du zinc sur le quadrichlorobenzile et sur quelques autres produits bromés et chlorés. (Lu le 23 février 1871).— Bull., 1871, t. 16, col. 173—175.
То же.— Mél. phys. chim., 1873, t. 8, p. 475—476.
Реф.— Ztschr. Chem. N. F., 1871, Bd. 7, S. 284; J. Chem. Soc., 1871, vol. 24, p. 1046; Jahresber., 1871, S. 438, 460.
33. Действие цинка на некоторые голоидные соединения.— ЖРХО, 1871, т. 3, с. 95—97.
То же.— Наст. том, с. 127.
34. Sur l'oxylépidène (Lu le 7 novembre 1873).— Bull., 1873, t. 18, col. 266—275.
То же.— Mél. phys. chim., 1873, t. 8, p. 685—698.
35. Об оксилепидене.— ЖРХО, 1873, т. 5, с. 16—24.
То же.— Наст. том, с. 128.
35а. Заметка о бензоине.— ЖРХО, 1873, т. 5, с. 398.
То же.— Наст. том, с. 134.
36. Sur quelques dérivés du lépidène. (Lu le 18 mars).— Bull., 1875, t. 20, col. 547—559.
То же.— Mél. phys. chim., 1877, t. 9, p. 291—308.
Реф.— Jahresber., 1875, S. 409—413.
37. О некоторых производных оксилепидена.— ЖРХО, 1875, т. 7, с. 186—196.
Реф.— Bull. Soc. chim., 1876, t. 25, p. 297—298.
То же.— Наст. том, с. 135.
38. Sur quelques dérivés du lépidène, suite de l'article du Bull. T. XX. (Lu le 20 mai 1875).— Bull., 1875, t. 21, col. 66—71.
То же.— Mél. phys. chim., 1877, t. 9, p. 342—349.
Реф.— Jahresber., 1876, S. 425—427.
39. О некоторых производных лепидена (статья вторая).— ЖРХО, 1875, т. 7, с. 329—333.
То же.— Наст. том, с. 143.
40. Sur l'isolépidène. (Lu le 19 octobre 1876).— Bull., 1877, t. 23, col. 79—86.
То же.— Mél. phys. chim., 1878, t. 10, p. 63—74.
Реф.— Jahresber., 1877, S. 394—397.
Перев.— Об изолепидене.— Наст. том, с. 146.
41. Sur l'acide amarique et ses homologues. (Lu le 31 mai 1878).— Bull., 1878, t. 24, col. 146—166.
То же.— Mél. phys. chim., 1878, t. 10, p. 489—519.
Реф.— Jahresber., 1877, S. 812—815.
42. О кислоте амаровой и о ее гомологах.— ЖРХО, 1877, т. 9, с. 298—316.
То же.— Наст. том, с. 151.
43. Note sur la benzoine. (Lu le 4 décembre 1879).— Bull., 1880, t. 26, col. 29—30.
То же.— Mél. phys. chim., 1883, t. 11, p. 163—164.
Реф.— Jahresber., 1880, S. 613—614.
Перев.— Заметка о бензоине.— Наст. том, с. 165.

СООБЩЕНИЯ НА ЗАСЕДАНИЯХ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

44. 9 января 1869 г. Зинин показывает препараты нитро- и двунитроазобензида и от имени Н. Зинина (2-го) сообщает о получении тринитроазобензида $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2$ и о приготовлении бромазобензида.— ЖРХО, 1869, т. 1, с. 12.
45. 11 сентября 1869 г. При действии воды в запаянной трубке на бензимид Лорана $C_{23}H_{18}N_2O_2$ последний распадается на горькоминдальное масло и на амид еще не идентифицированной кислоты.— ЖРХО, 1869, т. 1, с. 154; Ber., 1869, Jg. 2, S. 509.
46. 2 октября 1869 г. Менделеев от имени Зинина сообщает, что при упомянутой в предыдущем сообщении реакции



$$C_{23}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + \underset{\text{амид}}{C_{16}H_{18}N_2O_4}$$

образуется амид формобензиловой кислоты: $C_{16}H_{18}N_2O_4 + C_{16}H_{16}O_6 + 2NH_3 - 2H_2O$.— ЖРХО, 1869, т. 1, с. 213; Ber., 1869, Jg. 2, S. 552; (по Ber.) — Jahresber., 1869, S. 607.
47. 1 марта 1871 г. Действие цинка на хлор- и бромпроизводные углерода.— Ber., 1871, Jg. 4, S. 288—289.
48. 7/19 октября 1871 г. О некоторых производных лепидена.— Ztschr. Chem., 1871, N. F., Bd. 7, S. 483—484; Ber., 1871, Jg. 4, S. 973; Реф. (по Ztschr. Chem.).— J. Chem. Soc., 1872, N. S., vol. 10, p. 295; (по Ztschr. Chem.) — Jahresber., 1871, S. 461.
49. 2/14 ноября 1872 г. Об изомерных оксилепиденах.— Ber., 1872, Jg. 5, S. 1104—1106; Реф. (по Ber.).— J. Chem. Soc., 1873, vol. 26, p. 489; Jahresber., 1872, S. 380—382.
50. 13 сентября 1873 г. О поведении бензоина при кипячении. В ЖРХО это сообщение опубликовано отдельной заметкой [35а] без указания даты.— Ber., 1873, Jg. 6, S. 1207; Реф.— J. Chem. Soc., 1874, vol. 27, p. 262—263; Jahresber., 1873, S. 478.
51. 3 апреля 1875 г. Об изомерных оксилепиденах, их превращениях и производных.— ЖРХО, 1875, т. 7, с. 177—178; Ber., 1875, Jg. 8, S. 695—696; Bull. Soc. chim., 1875, t. 24, p. 451—452. Реф. (по Ber.).— J. Chem. Soc., 1875, vol. 28, p. 1004—1005.
52. 6 ноября 1875 г. О некоторых производных лепидена.— ЖРХО, 1875, т. 7, с. 313—314; Ber., 1875, Jg. 8, S. 1681; Bull. Soc. chim., 1876, t. 25, p. 292.
53. 2 декабря 1876 г. Об изолепидене.— ЖРХО, 1877, т. 9, с. 12; Ber., 1877, Jg. 10, S. 80; Bull. Soc. chim., 1877, t. 27, p. 456—457. Реф. (по Bull.).— J. Chem. Soc., 1877, vol. 32, p. 787.
54. 8 сентября 1877 г. Об амаровой кислоте и его гомологах (кислота, названная первоначально пирамаровой, плав. при 94°, есть бензилэтилбензойная кислота $C_6H_3(C_7H_7)(C_2H_5)CO_2H$.— ЖРХО, 1877, т. 9, с. 295; Ber., 1877, Jg. 10, S. 1735—1738; Bull. Soc. chim., 1878, t. 34, p. 152—153. Реф. (по Ber.).— J. Chem. Soc., 1878, vol. 34, p. 152—153; (по Ber.) Jahresber., 1877, S. 872—875.

ОТЧЕТЫ, ОТЗЫВЫ, ЭКСПЕРТНЫЕ ЗАКЛЮЧЕНИЯ, ОФИЦИАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Минеральные воды Терекско-Сунженской долины.— Военно-медицинский журн., 1853, ч. 62, № 1, отд. VII, с. 1—9.

Rapport.— Bull., 1858, t. 16, col. 139, 159. Доклад Комиссии в составе академиков Купфера, Ленца, Фрицше и Зинина о статье Б. С. Якоби «О необходимости выражать силу электрических токов и сопротивление общепринятыми единицами».

Соображения о способах выделения стеарина из сала.— «Акционер». Прибавление к «Вестнику промышленности», 2 июля 1860 г., № 181. Совм. с. А. И. Ходневым.

Разбор сочинения Д. Менделеева: Органическая химия, составленный академиками Ю. Ф. Фрицше и Н. Н. Зининым.— В кн. Тридцать первое присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград 25 мая 1862 г. СПб., 1862, с. 30—33.

Отзыв академиков Ю. Ф. Фрицше и Н. Н. Зинина об изданном г. Андреевым «Курсе химической технологии профессора Ильенкова».— В кн. Тридцать второе присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград 5 июня 1863 г. СПб., 1863, с. 69—71.

Rapport sur la machine de M. Chandor. — Bull., 1863, t. 5, col. 313—321.— Доклад о машине г-на Шандора. Совм. с Б. С. Якоби.

Об анилиновых красках.— Обзор Парижской Всемирной выставки 1867 года. VI. СПб.: Тип. т-ва «Обществ. польза», 1869. 51 с.

Notiz.— St.-Petersburger Ztg., 1870, N 271, 9(21) Okt.

Перев.— В ст.: *Погодин С. В.* Выступление русских химиков — Н. Н. Зинина, А. М. Бутлерова, Д. И. Менделеева и А. Н. Энгельгардта против национализма и шовинизма в науке.— Усп. химии, 1946, т. 15, с. 638—641.

Заметка.— С.-Петербургские ведомости, № 281, 12(24) октября 1870. Совм. с А. М. Бутлеровым, Д. И. Менделеевым и А. Н. Энгельгардтом.

То же.— *Бутлеров А. М.* Соч., т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 145—147.

Текст этой заметки, содержащей критику шовинистических выступлений Г. Кольбе и Я. Фольгардта, так же как и немецкий тождественный по содержанию текст, написан А. М. Бутлеровым.

‹О присуждении Ломоносовской премии за 1870 год А. Н. Энгельгардту и П. А. Лачинову›.— Протокол заседания Физ-мат. отд. АН 24 ноября 1870 г.— В кн. А. М. Бутлеров. Сборник документов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 199—201. Совм. с Б. С. Якоби, О. И. Сомовым, Г. И. Вильдом и А. М. Бутлеровым.

‹О самовозгорании нефти...›.— Протокол заседания Физ-мат. отд. АН 24 ноября 1870 г.— Зап. АН, 1871, т. 18, с. 203—205. Совм. с А. М. Бутлеровым.

То же.– Морской сборник, 1871, т. 115, № 8, офиц. отд., 2-я пагин., с. 22–23.

То же.– В кн. А. М. Бутлеров. Сборник документов, с. 186–187.

‹Представление работы Д. И. Менделеева о месте церия в системе элементов›.— Протокол заседания Физ-мат. отд. АН 24 ноября 1870 г.— Зап. АН, 1871, т. 18, с. 201. Совм. с А. М. Бутлеровым.

‹Представление работы Н. Чайковского о новой разновидности гексилена.› — Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 22 февраля 1872 г.— Зап. АН, 1872, т. 20, с. 360. Совм. с А. М. Бутлеровым.

‹Об увеличении средств и штатов химической лаборатории›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 2 мая 1872 г.— В кн. А. М. Бутлеров. Сборник документов, с. 173—175. Совм. с А. М. Бутлеровым.

‹Об определении на место лаборанта А. А. Загуменного›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 30 января 1873 г.— Там же, с. 175—176. Совм. с А. М. Бутлеровым.

‹Представление работы А. А. Щербачева об отношении кристаллизационной воды к растворимости солей›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 25 мая 1873 г.— Зап. АН, 1873, т. 22, с. 232. Совм. с А. М. Бутлеровым.

‹Представление работы Г. Струве «Исследование крови»›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 6 ноября 1873 г.— Зап. АН, 1874, т. 23, с. 125—126. Совм. с Ф. В. Овсянниковым и А. М. Бутлеровым.

‹О трех горючих Донецкого бассейна и о тульском лигните›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 18 декабря 1873 г.— В кн. А. М. Бутлеров. Сборник документов, с. 188. Совм. с Г. П. Гельмерсеном и А. М. Бутлеровым.

‹Представление об избрании Д. И. Менделеева в адъюнкты Академии наук по химии›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 8 октября 1874 г.— Там же, с. 219—220. Совм. с О. И. Сомовым, А. Н. Савичем и А. М. Бутлеровым.

‹О представлении адъюнктской вакансии для химии›.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 29 октября 1874 г.— Там же, с. 220—222. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨О присуждении Ломоносовской премии в 1874 году Ф. Ф. Бейльштейну⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 26 ноября 1874 г.— Там же, с. 201—204. Совм. с А. М. Бутлеровым и др.

⟨Об аппарате для приготовления светильного газа по способу Врадия⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 6 мая 1875 г.— Там же, с. 188. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨Представление работы Г. В. Струве «О крови»⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 18 марта 1875 г.— Зап. АН, 1875, т. 25, с. 159. Совм. с Ф. В. Овсянниковым и А. М. Бутлеровым.

⟨О присуждении Ломоносовской премии в 1876 году Ф. Ф. Бейльштейну и о трудах А. М. Зайцева⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 16 ноября 1876 г.— Там же, с. 204—205. Совм. с А. М. Бутлеровым и др.

⟨Донесение о работах Ф. Ф. Бейльштейна над телами бензоилового ряда для присуждения ему Ломоносовской премии⟩.— Протокол заседания Общего собрания АН 3 декабря 1876 г.— Зап. АН, 1877, т. 29, с. 35—37 и 116. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨Представление работы А. Н. Вышнеградского о различных амиленах и об амильных спиртах⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 5 апреля 1877 г.— Зап. АН, 1877, т. 30, с. 42—43. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨Представление к избранию в члены-корреспонденты Н. Н. Бекетова⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 7 ноября 1877 г.— В кн. А. М. Бутлеров. Сборник документов, с. 224. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨О записке Лобановского «Синтез хинина»⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 15 мая 1879 г.— Там же, с. 189. Совм. с А. М. Бутлеровым.

⟨Представление работы И. М. Сеченова об углекислоте крови⟩.— Протокол заседания Физ.-мат. отд. АН 27 февраля 1879 г.— Зап. АН, 1879, т. 34, с. 115—116. Совм. с А. М. Бутлеровым.

АВТОБИОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

⟨Автобиография. Январь 1841 г.⟩ — *Быков Г. В.* Казанская школа химиков-органиков.— В кн. Исследования по истории органической химии. М.: Наука, 1980, с. 258.

Два письма Министру народного просвещения С. С. Уварову от 10 и 12 декабря 1847 г.— Там же, с. 262—263.

Письмо Д. И. Менделееву от 16 февраля 1871 г.— В кн.: *Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. И.* Николай Николаевич Зинин, с. 116—117 (фотокопия).

Пять писем к А. М. Бутлерову: от 5 декабря 1856, 19 сентября 1858, 10 февраля и 26 октября 1861, 30 октября 1868 г.— В кн.: Письма русских химиков к А. М. Бутлерову. Научное наследство, т. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 148—150.

ЛИТОГРАФИРОВАННЫЕ ИЗДАНИЯ ЛЕКЦИЙ Н. Н. ЗИНИНА ПО ХИМИИ В МЕДИКО-ХИРУРГИЧЕСКОЙ АКАДЕМИИ

Записки полного курса по химии, составленные по лекциям ординарного профессора г. Зинина. 1851-го года. СПб. Часть первая. 269 с. Часть вторая. 396 с.
«Составлены и отпечатаны студентом Медико-хирургической академии А. Бальзаминовым». Часть 1-я посвящена неорганической химии, часть 2-я — органической.

Записки из химии по лекциям господина профессора Н. Н. Зинина. 1853-го года. 240 с.

Записки неорганической химии, составленные по лекциям Н. Н. Зинина. С.-Петербург, 1854 года.

Записки из неорганической химии. 1856. 157 с.

На титульном листе не указано, что это лекции Н. Н. Зинина, но это установлено по их содержанию.

Органическая химия, составленная по лекциям г-на орд. проф. Н. Н. Зинина студентом И. Павликовым. СПб., Тип. Петерсена, 1857. 270 с.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ СОКРАЩЕНИЯ

ЖРХО — Журнал Русского химического общества; Журнал Русского химического общества и физического общества; Журнал Русского физико-химического общества (часть химическая).

Ann. Chem. Pharm.— Annalen der Chemie und Pharmacie (1840—1873); далее Justus Liebigs Annalen der Chemie.

Ann. chim. phys.— Annales de chimie et de physique.

Ann. Pharm.— Annalen der Pharmacie (1832—1839); далее Annalen der Chemie und Pharmacie.

Ann. Phys. Chem.— Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.

Bull.— Bulletin scientifique publié par l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg (1836—1842); Bulletin de la classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg (1843—1859); Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg (1860—1888).

Compt. rend.— Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences (Paris).

Compt. rend. chim.— Comptes rendus des travaux de chimie par Ch. Gerhardt.

Jahresber.— Jahres-Bericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie von J. Berzelius; Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie, herausg, j. Liebig und H. Kopp u.s.w.

J. prakt. Chem.— Journal für praktische Chemie.

Liebig J. Handbuch...— *Liebig J.* Handbuch der organischen Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie. Heidelberg, Winter, 1843.

Mél. phys. chim.— Mélanges physiques et chimiques, tirés du Bulletin physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg (1849—1894).

Ztschr. Chem.— Zeitschrift für Chemie und Pharmacie (1858—1864). Zeitschrift für Chemie.

СОДЕРЖАНИЕ

От составителей 7

РАБОТЫ КАЗАНСКОГО ПЕРИОДА

1(3). К изучению некоторых соединений бензоильного ряда 9

2(3). О некоторых продуктах разложения горькоминдального масла 11

4. О соединениях бензоила и об открытых новых телах, относящихся к бензоиловому роду 15

5. Описание некоторых новых органических оснований, полученных при действии сероводорода на соединения углеводородов с азотноватой кислотой 33

6. О продуктах действия сернистого аммония на некоторые органические тела и о сочетанных кислотах соединений хлора с нафталином 42

7. Об азобензиде и нитробензиде и нитробензиновой кислоте . . . 49

РАБОТЫ ПЕТЕРБУРГСКОГО ПЕРИОДА

9. О действии эфирного горчичного масла на органические основания 60

10. Об анисаминовой кислоте 63

11. О сочетанных мочевинах 66

12. Об искусственном получении эфирного горчичного масла . . . 72

13. О некоторых новых телах пропиленильного ряда 73

14. О сочетании бензоина с кислотными группами 76

15. О некоторых производных нафталидина 80

17(16). О некоторых продуктах разложения азоксибензида 82

18. О бензиле 87

19. О введении водорода в органические соединения 91

20. О гидробензоине, продукте действия водорода на горькоминдальное масло 93

21. О дезоксидированном бензоине, продукте действия водорода на бензоин 96

22. О нитробензиле 99

23. Заметка о действии соляной кислоты на азобензид 105

24. Наблюдения над бензоином 105

25(26). О некоторых производных бензоина 108

27. О некоторых фактах, дополняющих историю тел стильбенового ряда 113

28. Заметка о хлоробензиле 114

29. О пара- и бетанитробензойной кислоте 115
30. О продукте действия хлороводородной кислоты на горькоминдальное масло, содержащее циановодородную кислоту 115
31. О некоторых производных дезоксибензоина 120
31а. О некоторых производных лепидена 125
33(32). Действие цинка на некоторые галоидные соединения 127
35(34). Об оксилепидене 128
35а. Заметка о бензоине 134
37(36). О некоторых производных оксилепидена 135
39(38). О некоторых производных лепидена (статья вторая) 143
40. Об изолепидене 146
42(41). О кислоте амаровой и о ее гомологах 151
43. Заметка о бензоине 165

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение I

Н. Н. Зинин. Взгляд на современное направление органической химии 166

Приложение II

А. П. Бородин и А. М. Бутлеров. Николай Николаевич Зинин. Воспоминания о нем и биографический очерк 181

А. Е. Порай-Кошиц. Научное и техническое значение работ Н. Н. Зинина по восстановлению нитросоединений 210

Примечания 218

Г. В. Быков. Библиография трудов Н. Н. Зинина 249

Библиографические сокращения 257

Николай Николаевич Зинин

ТРУДЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии «Классики науки»
Академии наук СССР

Редактор *И. П. Соловьева*
Редактор издательства *Н. Г. Явкина*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *Р. Г. Грузинова*
Корректоры *Ф. А. Дебабов, Л. Д. Собко*

ИБ № 24403

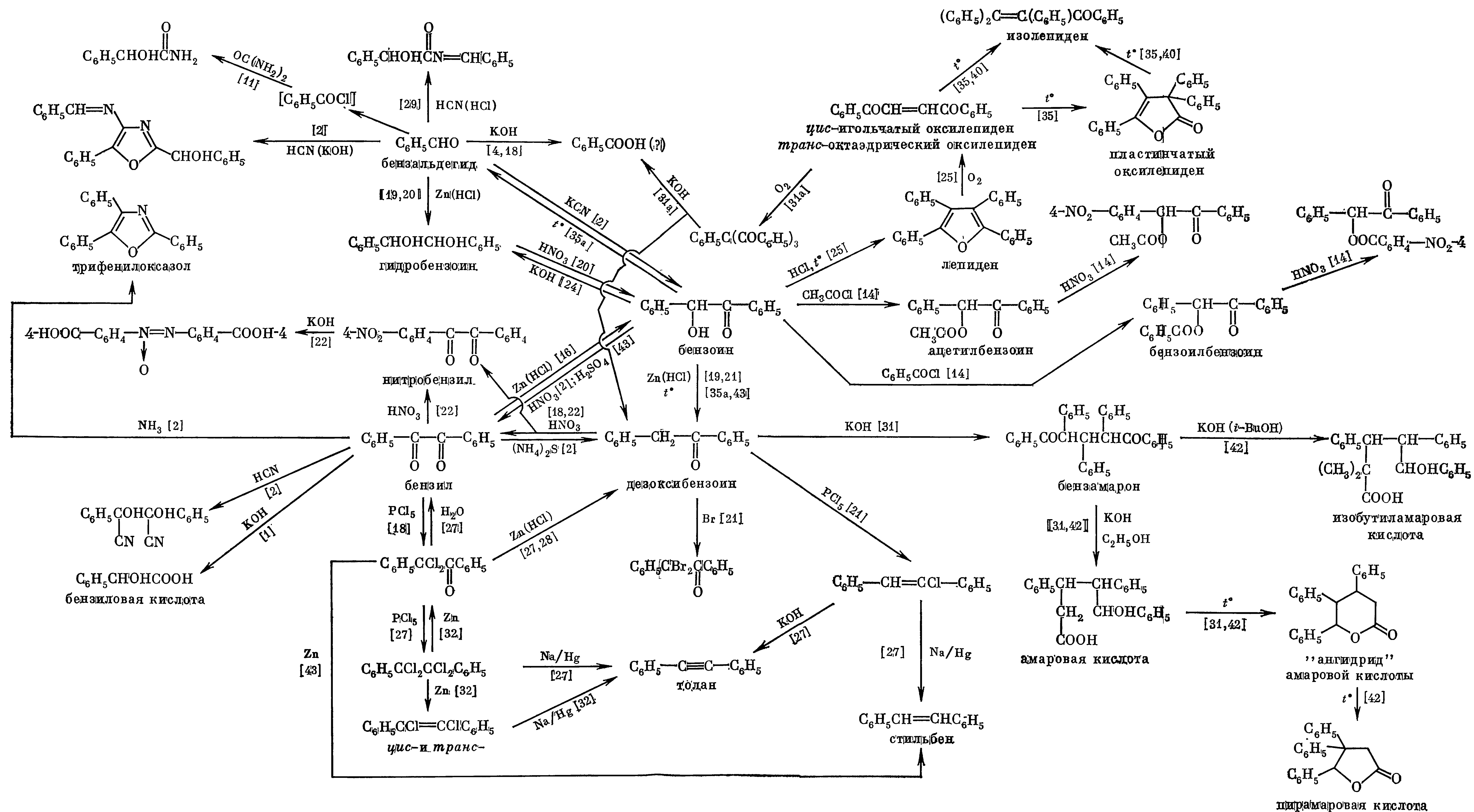
Сдано в набор 12.02.82
Подписано к печати 11.06.82
Формат 70×90 1/16
Бумага книжно-журнальная
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 19,44. Усл. кр. отт. 19,72
Уч.-изд. л. 20,4. Тираж 2150 экз. Тип. зак. 1367
Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, 485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



Н. Зининъ



бензальдегид
гидробензоин
трифенилоксазол
нитробензил
бензил
бензиловая кислота
бензоин
дезоксибензоин
толан
стильбен
цис- и транс-
изолепиден
цис-игольчатый оксилепиден
транс-октаэдрический оксилепиден
пластинчатый оксилепиден
лепиден
ацетилбензоин
бензоилбензоин
бензамарон
изобутиламаровая кислота
амаровая кислота
"ангидрид" амаровой кислоты
пирамаровая кислота


ТРУДЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
* Н.Н.ЗИНИН *

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»